Phil. Buch
Berlin S.O. 16.

Chemische Fabrik
Stockhausen & Cie.
Buch & Landauer A.-G.
BERLIN SO. 16

XIV. 9

~~A 97~~

Digitized by the Internet Archive
in 2010 with funding from
NCSU Libraries

http://www.archive.org/details/revuegnrale10pari

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES

INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

—

10e ANNÉE

TOME DIX

Tours. — Imprimerie E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

PRODUITS CHIMIQUES, MATIÈRES PREMIÈRES

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊT DES FIBRES TEXTILES ET DU PAPIER, etc.

FONDÉE PAR : HORACE KŒCHLIN ET LÉON LEFÈVRE

(Paraît le 1er de chaque mois)

Directeur général :
LÉON LEFÈVRE

Directeur technique :
MAURICE PRUD'HOMME

TOME DIXIÈME

FORMANT

L'ANNÉE 1906

PARIS

AUX BUREAUX DE LA REVUE : 64, CHAUSSÉE D'ANTIN (IXe)

1906

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

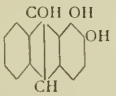
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 109. — Tome X — 1er Janvier 1906

SUR LES PRODUITS DE RÉDUCTION DES OXYANTHRAQUINONES

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

En réduisant, par la poudre de zinc, l'alizarine dissoute dans l'ammoniaque, et filtrant la solution bouillante, dans un acide étendu, H. Roemer (1) a obtenu la désoxyalizarine ou anthranol de l'alizarine, auquel il attribue la formule:



Le corps, traité par l'anhydride acétique, donne en effet un dérivé triacétylé.

En opérant par la même méthode sur la quinizarine, l'anthragallol, la flavopurpurine et l'anthrapurpurine, ou en faisant bouillir ces corps avec de l'acide acétique cristallisable, additionné d'acide chlorhydrique, et de l'étain, C. Liebermann (2) a obtenu les anthranols correspondants.

En agissant à froid et dans des conditions particulières, j'ai obtenu des produits de réduction moins avancés de l'alizarine, de l'anthrapurpurine et de la flavopurpurine, corps très fortement colorés, teignant bien les mordants, auxquels on ne saurait donc attribuer la dénomination de *leucodérivés*.

Les oxyanthraquinones sont d'abord dissoutes, au moyen d'une faible quantité de soude caustique, qu'on dilue largement avec l'eau. On ajoute alors peu à peu une certaine quantité d'un acide minéral étendu, en prenant soin de bien agiter la fiole, à chaque addition d'acide. Dans ces conditions, la matière colorante est précipitée à l'état semi-colloïdal et se réduit facilement, quand, dans la liqueur acide, on introduit de la poudre de zinc. En variant les conditions d'expérience, j'ai obtenu trois corps différents, un *brun*, un *vert*, et un *jaune*, qui présentent entre eux des relations étroites.

(1) *Ber.*, 1881, t. XIV, p. 1260.
(2) *Ber.*, 1888, t. XXI, p. 435.

1° On mélange dans une fiole, 0,5 gr. d'alizarine supposée sèche, avec 1 gr. NaOH à 38° B et 100 gr. d'eau, et agite bien jusqu'à complète dissolution. Puis, on introduit peu à peu 3 gr. HCl, additionnés de 100 gr. d'eau et enfin 5 gr. de zinc en poudre. En agitant fréquemment la fiole, on voit l'alizarine se colorer en brun très foncé, et la mousse qui recouvre le liquide prend, en se réoxydant à l'air, une couleur rouge lie de vin : la réaction est terminée en moins de 10 minutes.

Une série de décantations, de capsule à capsule, permet d'éliminer la totalité du zinc. On jette alors le corps brun sur un filtre en calicot et on le lave rapidement à l'eau distillée. Il se dissout dans la soude ou dans la potasse caustique, avec une coloration beaucoup plus rouge, mais aussi intense que celle de l'alizarine. En bain neutre, il teint les mordants de Fe, Al et Cr, à peu près comme l'alizarine: les rouges sont néanmoins plus bruns et les violets plus rouges.

Si l'on teint en présence d'un peu d'acide acétique, on constate que les mordants de fer ne sont plus teints ou ne le sont que faiblement et que le mordant de chrome est beaucoup moins foncé que quand la teinture s'opère en bain neutre. Ce curieux phénomène provient de l'action réductrice du corps brun sur les oxydes chromique et ferrique, qui sont ramenés à un degré d'oxydation inférieur, et enlevés totalement ou en partie au tissu mordancé, à l'état d'acétates.

2° En augmentant les proportions d'acide indiquées pour la préparation du corps brun, on obtient un corps tout différent, vert olive foncé. Le corps brun étant préparé comme ci-dessus, on ajoute dans la fiole par petites portions et en agitant bien, 4 gr. HCl étendus de 50 gr. d'eau. La réaction est terminée après 15 à 20 minutes.

Le zinc est éliminé par une suite de décantations, puis on filtre rapidement pour séparer

le liquide jaune surnageant le précipité vert, et lave rapidement celui-ci sur filtre, jusqu'à neutralité. Le corps vert resté sur filtre brunit, en s'oxydant, du moins à la surface. Si on le fait bouillir avec de l'eau, il perd de l'hydrogène et redonne le corps brun ; il est donc un produit de réduction, plus avancé que ce dernier. Avec les alcalis caustiques, il donne les mêmes solutions rouges que le corps brun. En teinture, soit sur bain neutre, soit sur bain d'acide acétique, il se comporte comme lui.

3° Le corps brun et le corps vert, traités par une petite quantité d'un acide étendu d'eau, se transforment déjà à froid, mais mieux à chaud (avec dégagement d'hydrogène dans le cas du corps vert), en un corps jaune, semblable à l'alizarine, mais qui donne avec les alcalis caustiques les mêmes solutions rouges que le corps brun et le corps vert. Il teint les mordants comme eux en bain neutre, et ne teint pas ou ne teint que faiblement les mordants de fer, en présence d'acide acétique.

Ce corps est donc aussi un produit de réduction de l'alizarine; il ne peut provenir que d'une transposition moléculaire et doit être un isomère du corps brun, comme on va le voir.

Les produits de réduction successifs de l'alizarine (1) sont caractérisés par les chromophores :

I	II	III
COH	CO	CH.OH
|	|	|
COH	CHOH	CH.OH
Oxyanthranol.	Oxyanthrone.	Hydrooxyanthranol.
IV	V	VI
COH	CO	CH.OH
|	|	|
CH	CH^2	CH^2
Anthranol.	Anthrone.	Hydroanthranol.

Le corps brun, premier terme de la réduction, doit donc être l'oxyanthranol, et le corps vert, plus hydrogéné, qui se convertit facilement en corps brun, l'hydrooxyanthranol. Le corps jaune, produit de transposition du corps brun ou de déshydrogénation du corps vert, par les acides étendus, sera l'oxyanthrone.

Les trois corps ont pour caractéristique commune de donner, avec les alcalis caustiques, des solutions rouges, analogues à celles de l'alizarine, tandis que les termes de réduction supérieurs, qui renferment un groupe CH ou CH^2 dans le chromophore, donnent des solutions jaunes ou jaune brun. En s'oxydant les solutions alcalines des corps brun, vert et jaune redonnent l'alizarine : le perchlorure de fer, en présence d'un acide, conduit au même résultat.

L'anthrapurpurine et la flavopurpurine se comportent exactement comme l'alizarine, et donnent naissance, dans les mêmes conditions, à trois produits de réduction, qui sont respectivement brun, vert et jaune.

(1) La nomenclature de ces corps est actuellement assez mal établie, un même nom servant à représenter des corps différents. En conservant les noms d'anthranol, d'oxyanthranol et d'anthrone, nous avons cherché à désigner les autres corps de la manière la plus rationnelle.

Action de l'ammoniaque sur les produits de réduction des oxyanthraquinones. Alizarinimide et anthrapurpurinimide.

Si l'on dissout dans l'ammoniaque les trois produits de réduction de l'alizarine que j'ai décrits, leurs solutions rouges, abandonnées quelques jours au contact de l'air, deviennent d'un rouge violacé. Traitées alors par un acide étendu, elles donnent le même précipité *violet foncé*. Après purification, ce nouveau colorant teint les mordants usuels sur coton, en bain neutre ou en présence d'acétate d'ammoniaque, en nuances nourries, bleu pour le fer clair, noir bleu pour fer foncé, prune pour le chrome, et brun pour l'alumine. On peut aider à la formation de la matière colorante, en chauffant la dissolution ammoniacale et en y faisant passer un courant d'air ; mais, de toutes manières, il faut compter une huitaine de jours, pour que la transformation soit complète.

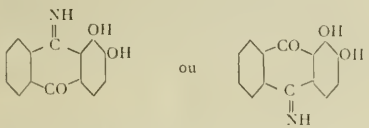
La solution ammoniacale jaune brun, obtenue en réduisant à l'ébullition l'alizarine, par le zinc et l'ammoniaque, suivant le procédé de Roemer, filtrée bouillante, se réoxyde dans les mêmes conditions, pour donner le même colorant que précédemment.

Si l'on précipite cette solution ammoniacale, en la filtrant directement dans un acide étendu, et qu'on isole ainsi la désoxyalizarine, ce corps bien lavé et dissous dans de l'ammoniaque moyennement étendue, se réoxyde rapidement. Du jaune brun la solution passe au vert jaune, et le lendemain elle est d'un *bleu* intense. Traitée par un acide étendu, elle donne un précipité *rouge carminé*, et non violet foncé.

Les nuances obtenues en teinture sont très semblables avec l'un et l'autre colorant. Ils se distinguent l'un de l'autre par leur couleur propre (violet noir et brun rouge à l'état sec), et par celle de leur solution ammoniacale, rouge dans le premier cas, bleue dans le second. Ce sont probablement des isomères, comme on le verra plus loin.

Les Farbenfabriken d'Elberfeld (anc. Fr. Bayer et Cie), à qui j'avais communiqué ces observations, ont bien voulu étudier la matière colorante, que j'avais obtenue par simple dissolution de la désoxyalizarine dans l'ammoniaque et oxydation subséquente par l'air, et ont constaté qu'elle est identique avec un corps qu'elles avaient préparé et étudié à fond en 1901-1902, *l'alizarinimide*. La préparation se faisait en chauffant sous pression l'alizarine avec une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu. Ce nouveau colorant est différent des produits de l'action de l'ammoniaque aqueuse

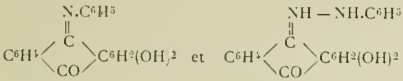
sur l'alizarine, décrits jusqu'à présent. Sa constitution est représentée par la formule :



En le chauffant légèrement avec de la soude caustique diluée, il est rapidement converti en alizarine et ammoniaque.

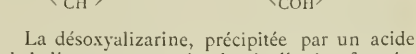
La même transformation a lieu par l'action d'acides minéraux, par exemple en faisant bouillir quelque temps avec l'acide chlorhydrique.

La substance cristallise très bien dans la pyridine : les cristaux ainsi obtenus contiennent généralement de la pyridine, qu'ils perdent à partir de 100°. Les Farbenfabriken avaient aussi constaté qu'en chauffant l'alizarinimide avec des amines aromatiques primaires ou de la phénylhydrazine, on obtient par substitution du groupe NH, des corps de la constitution suivante :



Ces corps cristallisent très bien et présentent les mêmes réactions que l'alizarinimide : par l'action des alcalis caustiques, par exemple, ils sont facilement convertis en alizarine et amine. Pas plus que l'alizarinimide, ils ne présentent donc d'intérêt pratique.

Des faits qui précèdent, je crois pouvoir conclure, que les deux colorants différents, que j'ai obtenus, représentent les deux formes isomères de l'alizarinimide et correspondent elles-mêmes aux deux formes possibles de la désoxyalizarine :



La désoxyalizarine, précipitée par un acide de la liqueur ammoniacale où elle s'est formée, aurait l'une de ces deux constitutions, tandis qu'elle posséderait l'autre dans cette liqueur ammoniacale.

L'anthrapurpurine, réduite à l'ébullition par la poudre de zinc et l'ammoniaque, donne, comme l'alizarine, deux colorants différents, suivant qu'on part directement de la solution ammoniacale, ou qu'on redissout dans l'ammoniaque la désoxyanthrapurpurine, précipitée par un acide. Ces colorants diffèrent très peu, comme propriétés physiques, chimiques et tinctoriales, de ceux qui proviennent de l'alizarine, et doivent représenter les deux isomères de l'*anthrapurpurinimide*.

La flavopurpurine, au contraire, se comporte très différemment et ne donne naissance qu'à des colorants qui teignent les mordants comme elle-même, mais en nuances plus rabattues.

SUR LE RONGEAGE DU BLEU CUVÉ A L'OXALATE DE CHAUX

Par M. Ch. SUNDER.

Les travaux publiés dans ces derniers temps sur le rongeant chromate ont attiré l'attention des chimistes russes, et la question de l'oxalate de chaux a été discuté dans les séances de la Société Industrielle d'Ivanovo-Wosnessensk.

Les résultats obtenus ont été très variables ; mais en général les sels solubles de l'acide oxalique ont moins de partisans que l'oxalate calcique.

Sur l'initiative de M. Raulen on essaya l'addition de l'oxalate soluble à la couleur chromate, et le blanc fut rongé à l'acide sulfurique seul ; ces essais ne donnèrent pas de résultat appréciable.

M. Milnikoff obtint en petit de bons résultats d'après le procédé de M. Bulard (*R. G. M. C.*, sept. 1904).

M. Barissoff émet l'avis qu'il est impossible d'obtenir de bons blancs sans ajouter à l'acide sulfurique une certaine quantité d'acide oxalique ; il obtient de bons résultats en employant une couleur contenant par litre 20 gr. d'acide oxalique comme sel de calcium et un bain rongeant, renfermant par litre 90 gr. acide sulfurique et 7 gr. acide oxalique ; dans ces conditions, le blanc obtenu est supérieur à celui obtenu en imprimant du bichromate seul et en passant dans un bain renfermant par litre 45 gr. d'acide sulfurique et 30 gr. d'acide oxalique. Cette affirmation n'a d'ailleurs rien de surprenant, car le premier bain est plus fort que le second.

M. Feodoroff, professeur à « l'école des coloristes » d'Ivanovo, estime d'après ses essais qu'il n'y a aucun avantage à ajouter des sels oxaliques dans la couleur rongeante en maintenant de l'acide oxalique dans le bain.

M. Auer a produit de la marchandise avec une économie de 1 1/2 kop. par pièce, en employant 100 gr. d'acide oxalique comme sel calcique par litre de couleur et un bain rongeant renfermant 10 % acide sulfurique à la température de 70° C. Selon lui, l'oxalade de chaux sur les oxalates solubles a l'avantage de ne pas attaquer ni le rouleau, ni les racles ; la couleur à l'oxalate de chaux se mouille plus vite, mais résiste mieux au lavage dans le bain rongeant, que la couleur au chromate seul.

M. Nolkoff obtient également de bons résul-

tats avec 70 gr. d'acide oxalique par litre comme sel de chaux et un acide contenant 120 °/₀ d'acide sulfurique.

Après une discussion sur l'épaississant à employer, la majorité des auteurs se prononce en faveur de la léiogomme.

A priori, il était à prévoir que les sels solubles de l'acide oxalique ne peuvent être, sans inconvénient, ajoutés au bichromate *sodique*. L'oxalate de potassium est très soluble, mais au contact du bichromate sodique, il se forme l'oxalate *sodique* peu soluble qui cristallise, c'est ce qui explique les mauvais résultats obtenus par divers auteurs. Pour employer l'oxalate de potasse il faut renoncer au bichromate *sodique* et prendre le bichromate de *potasse*, ce qui va facilement pour le cuvé clair ; pour le cuvé foncé on arrive difficilement à dissoudre suffisamment de chromate et d'oxalate; il n'y a d'ailleurs aucun avantage pécuniaire à procéder de la sorte, car les sels de potassium sont relativement chers.

L'emploi du sel de calcium s'impose donc forcément.

Actuellement le sel calcique revient assez cher, parce qu'on est obligé de partir de l'acide oxalique pour le préparer. Le débouché des oxalates alcalins étant limité, leur prix est trop élevé pour qu'ils puissent servir de matière première.

L'oxalate de calcium devra naturellement être d'une grande finesse : on l'emploiera donc de préférence en pâte; le produit sec bien préparé peut cependant parfaitement convenir; j'en ai eu entre les mains qui était d'une qualité irréprochable. La préparation de l'oxalate de calcium, d'une finesse suffisante, ne présente d'ailleurs pas de difficulté ; on sature l'acide oxalique par le carbonate de soude en solution assez diluée pour que l'oxalate sodique reste en solution, puis précipite par un sel de calcium soluble.

Quand le procédé à l'oxalate de calcium aura trouvé l'emploi généralisé qu'il mérite, les fabricants d'acide oxalique seront amenés à livrer au commerce soit de l'oxalate sodique bon marché, soit de l'oxalate de calcium préparé d'une façon rationnelle.

Pour ma part, je préfère partir de l'oxalate sodique, parce que cela me garantit un oxalate calcique toujours exempt de sable, et d'une finesse suffisante. En achetant l'oxalate de chaux, on fera bien d'exiger un produit préparé spécialement *ad hoc* et l'on évitera l'oxalate de chaux brut du fabricant d'acide oxalique ; ce dernier produit s'obtient en caustifiant par la chaux vive une solution d'oxalate de potasse; au point de vue du bon marché, cette façon d'opérer ne laisse rien à désirer et l'acide oxalique reviendra moins cher dans ce produit que sous forme cristallisée; on s'expose par contre à recevoir un oxalate de chaux impur, renfermant un excès de chaux caustique, du sable et des oxydes métalliques provenant de la chaux employée. La régularité du travail exige donc un oxalate de calcium préparé à l'aide d'un sel soluble de calcium ; le chlorure est sans contredit le moins cher des sels solubles de calcium, mais il a le désavantage de donner du chlorure de sodium comme produit secondaire.

$$Na^2C^2O^4 + CaCl^2 = CaC^2O^4 + 2NaCl$$

Le sodium de l'oxalate sodique est donc régénéré sous forme d'un produit de valeur à peu près nulle. En partant de l'acétate ou du nitrate de calcium, on obtiendra comme produits secondaires des sels d'une certaine valeur commerciale. Suivant les prix des matières premières et des produits obtenus, on se prononcera en faveur de l'un ou de l'autre des procédés.

Quant à l'oxalate sodique, il peut être facilement et économiquement obtenu par les fabriques d'acide oxalique. L'acide oxalique se prépare industriellement en incorporant de la sciure de bois dans de la *potasse* caustique fondue. Dans certaines conditions la cellulose disparaît complètement en s'oxydant et l'on obtient une masse jaunâtre, claire, contenant de l'oxalate de potasse, du carbonate de potasse et de la potasse caustique ; une dissolution concentrée de la masse fournit du premier jet une abondante cristallisation d'oxalate de potassium ; il suffit de redissoudre celui-ci et d'ajouter une solution concentrée d'un sel de sodium : l'oxalate sodique se séparera grâce à son peu de solubilité.

Il est évident que l'oxalate de chaux obtenu de la façon décrite pourra être livré à un prix inférieur à celui d'une quantité équivalente d'acide oxalique. Pour obtenir celui-ci, l'oxalate de chaux brut est décomposé par un excès d'acide sulfurique : la filtration et surtout l'évaporation de la solution oxalique en présence d'un excès d'acide sulfurique sont des opérations délicates.

L'évaporation, pour être rationnelle, demande un appareil travaillant au vide; on peut à la rigueur travailler à vase ouvert, mais des pertes d'acide oxalique sont à craindre. Par la substitution de l'acide oxalique par l'oxalate de calcium, toute cette partie délicate de la fabrication deviendra inutile.

L'obtention de bons blancs à l'aide de l'oxalate de chaux dépend beaucoup des conditions de travail; elle est en général plus facile à réaliser en prolongeant la durée du passage en acide sulfurique.

Le séjour du tissu dans un bain fortement acide à température élevée donnant facilement un certain degré d'affaiblissement, je me suis efforcé de raccourcir le contact de la pièce avec l'acide autant que possible. Nous savons, par les belles recherches de M. Prud'homme, qu'un excès d'acide oxalique, par rapport à l'acide chromique, fait ronger l'indigo en raison directe de la quantité d'acide oxalique. Je me suis donc efforcé d'obtenir cette rapidité d'oxydation par une concentration *locale* très élevée en acide

oxalique resp. en oxalate de calcium. Après quelques tâtonnements je me suis arrêté à une concentration de 100 gr. d'oxalate de chaux sec : CaC^2O^4 1 aq. par litre de couleur.

Pour obtenir le même effet par le procédé ordinaire, il faudrait employer une quantité équivalente, soit 84 gr. d'acide oxalique, crist. par litre.

Le bain acide est relativement faible ; 80 gr. par litre d'acide sulfurique suffisent.

Je n'affirmerai pas que le procédé à l'oxalate de chaux donne d'une façon absolue un meilleur blanc que l'ordinaire, car cela dépend trop des proportions adoptées ; il y a des fabriques travaillant avec 30 gr. d'acide oxalique par litre, d'autres avec 50 gr. et même plus. Mais on peut dire qu'à prix égal, les résultats obtenus à l'aide de l'oxalate calcique sont bien supérieurs. Grâce à la grande vitesse de réaction et la meilleure utilisation de l'acide chromique, qui en résulte, on peut, à qualité égale du blanc, ronger avec moins de chromate que par l'ancien procédé.

Jusqu'ici on rongeait de préférence les gros mats au blanc vapeur, l'obtention d'un beau blanc chromate non affaibli étant chose quelque peu délicate.

En se plaçant dans de bonnes conditions, on arrive, à l'aide de l'oxalate calcique, à produire un blanc irréprochable sans affaiblir.

Ce résultat quelque peu inattendu est attribuable à la diminution de l'acide chromique dans la couleur et à la vitesse du passage dans le bain sulfurique.

Il est probable qu'en renforçant l'acide oxalique du bain rongeant : sulfurique-oxalique on arrive à des résultats identiques, mais cela au détriment du bon marché.

L'économie pouvant être réalisée par le procédé à l'oxalate de chaux varie d'une fabrique à l'autre ; elle dépend du bain rongeant employé auparavant, du dessin et de l'intensité de la nuance à ronger, du prix de revient de l'oxalate de chaux, etc.

Pour un dessin prenant 1/4 litre de couleur par pièce de 42 mètres, l'économie atteint ici actuellement 4 kopeks par pièce de cuvé moyen, en employant un oxalate calcique préparé avec l'acide oxalique.

Quand on trouvera de l'oxalate sodique à un prix avantageux, l'économie sera sensiblement supérieure.

Nous devons être reconnaissants à M. Achille Bulard d'avoir attiré le premier l'attention des coloristes sur la question de l'oxalate de chaux et rendu ainsi à l'impression un service fort appréciable.

Ivanovo-Wosnessensk, décembre 1905.

LES MATIÈRES COLORANTES BASIQUES DANS L'IMPRESSION DES TISSUS DE COTON

Par M. le Professeur A. SANSONE.

Les colorants basiques, ou au tannin, ont été quelque peu négligés, dans ces dernières années, quoique toujours employés dans une certaine mesure en impression. Leur application, certainement, n'a pas été ce qu'elle aurait pu être.

L'apparition d'un livre (Cassella et Cie) sur l'impression des tissus de coton m'incite à réunir ici la description des emplois principaux des colorants basiques en impression, qui, selon moi, méritent une attention plus grande de la part des chimistes coloristes.

Les méthodes d'application de ces colorants sont disséminées par-ci par-là dans les livres, journaux, ou cartes d'échantillons des différentes maisons, aussi je pense que les lecteurs pourront peut-être savoir gré d'avoir recueilli ici les plus importantes.

Quelques-uns des colorants basiques sont encore d'un grand emploi et c'est naturellement la méthode au tannin qui est la plus usitée pour l'impression.

Le tissu ordinairement n'a besoin d'aucune préparation avant l'impression, à moins que les colorants basiques ne soient employés en impression directe, en même temps que les rouges et roses d'alizarine ; dans lesquels cas le tissu doit être huilé avec une solution de :

3-5 k. d'huile pour rouge turc 50 %.
90 lit. d'eau.
5 — eau d'adraganthe.

On passe au foulard et on sèche au cylindre ou à la hot-flue.

L'huile doit être neutre ; si elle est acide, il faut la neutraliser avec un peu de carbonate de soude ou d'ammoniaque.

A. — Impression directe.

La théorie et la pratique de l'application des couleurs basiques indiquent qu'il faut employer, outre le tannin et le colorant, un acide organique, soit acétique, formique ou tartrique, afin d'empêcher la laque résultant de la combinaison de la couleur avec l'acide tannique de se former dans la couleur d'impression avant l'impression. Il est avantageux aussi, en préparant la couleur d'impression, d'y ajouter de l'acétine ou même de l'éthyl-tartrique. Par le vaporisage l'acide acétique s'évapore et la laque se forme sur la

fibre, mais elle a encore besoin d'être fixée par un bain subséquent d'antimoine préparé soit avec l'émétique ou avec un des nombreux mordants d'antimoine qui sont dans le commerce.

La quantité de tannin, dans la couleur d'impression, varie, naturellement, selon l'intensité de la nuance et, par conséquent, avec le poids plus ou moins grand de colorant employé. Avec moins de tannin, les nuances sont moins solides mais plus brillantes, avec plus de tannin les nuances sont moins brillantes mais plus solides, principalement à la lumière.

Le vaporisage doit durer 1/2 heure, sous une pression de 1/2 atmosphère, ou 1 heure, sans pression.

Le bain d'antimoine se donne ordinairement à 50° C. Pour 100 litres d'eau, on emploie de 1/2-1 kil. de tartre émétique ou de sel d'antimoine.

Les pièces en passant dans le bain d'émétique fixent l'oxyde métallique sur la fibre et mettent en liberté l'acide ; pour neutraliser celui-ci, il faut ajouter au bain de 1/2-1 kil. de craie.

Après le passage en antimoine, les pièces sont bien lavées, savonnées et chlorées si c'est nécessaire.

Les principaux colorants basiques employés aujourd'hui dans l'impression des tissus sont :

Pour les jaunes : l'auramine, et la thioflavine T.

Cette dernière donne un jaune citron beau et franc utilisé aussi pour obtenir par mélange des verts, olives, etc.

Exemple d'une couleur type d'impression.

6 gr. thioflavine T dissous dans
100 — acide acétique 5-6° B.
10 — acétine, et
344 — eau, puis mélanger avec
500 — épaississant T et à froid ajouter
40 — solution de tannin en acide acétique 1 %.

Épaississant T.

115 gr. d'amidon de froment.
765 — eau.
100 — eau d'adraganthe 65/1000, et
80 — acide acétique.
1000 gr.

Laisser bouillir et refroidir.

Imprimer, vaporiser à 1/2 atm. puis passer en bain d'émétique, laver, savonner et sécher.

Pour les orangés. — Sans parler des plus anciens colorants comme la phosphine, la chrysoïdine, il existe des produits plus modernes : orangés acridines, paraphosphine, phosphine nouvelle, orange au tannin R et GG, etc.

Ces derniers, qui donnent une nuance très vive et brillante, peuvent s'employer, non seulement pour l'impression directe, mais aussi pour les couleurs d'enluminage dans les articles rongés sur noir d'aniline.

Proportion du colorant de 25-30 gr. par litre.

Rouges et roses. — Il y a un assez grand nombre de colorants basiques rouges et roses, mais la pratique en emploie très peu aujourd'hui ; aussi bien les plus anciens : fuchsines, safranines, comme les plus modernes, rodulines, rouges acridines, rhodamines, etc.

Les roses s'obtiennent en coupant les rouges, mais les roses les plus beaux et plus généralement employés sont ceux obtenus avec les rhodamines ou couleurs analogues comme l'irisamine. On obtient des nuances très vives et très brillantes, qui résistent assez bien à la lumière et assez bien aussi aux savonnages pas trop énergiques. Dans le cas de l'irisamine G. (proportion 20 gr. par litre de couleur d'impression), couper 1 : 1 ou plus selon l'intensité requise.

Ces colorants, outre la méthode au tannin, s'emploient aussi avec l'acétate de chrome ; exemple :

40 gr. irisamine G, dissoudre en
300 — eau chaude, puis mélanger avec
500 — eau d'adraganthe 65/1000, et à froid avec
80 — acétate de chrome 20° B.
1000 gr.

Vaporiser 1 heure sans pression, puis laver et savonner.

Les safranines servent principalement pour les rouges foncés ou pour nuancer d'autres couleurs comme bruns, bordeaux, etc. Proportion : 10 gr. safranine par litre de couleur épaissie. L'héliotrope au tannin donne de belles et douces nuances claires. Couleur mère : 10 gr. par litre, couper selon besoin.

Pour les bleus. — La classe des bleus basiques est très nombreuse et possède des produits utiles, mais, individuellement, peu sont l'objet d'une application étendue.

Parmi ces produits, on peut nommer : les bleus turquoise, bleu Nil, bleu Capri, bleu glacier, Victoria, érioglaucine, etc., etc. ; puis parmi les plus employés, les bleus méthylène et et éthylène. Le bleu méthylène nouveau avec ses différentes marques, allant du bleu rougeâtre au bleu verdâtre. La marque NNS, exempte de zinc, convient particulièrement pour l'impression avec le tannin.

Les bleus méthylène, en général, par leur beauté et leur solidité à la lumière et au lavage, sont encore des colorants très importants pour l'impression. On modifie leur nuance, en y mélangeant plus ou moins de violet méthyle dans la couleur d'impression

Pour leur usage, on recommande l'acétine, afin de mieux les garder en solution. Proportion : 5-7 gr. bleu méthylène par litre, pour les nuances moyennes et de 12-15 pour les nuances foncées. Pour les nuances claires, couper de 1 : 6 ou de 1 : 15, selon le cas.

Les couleurs bleu méthylène reviennent donc très bon marché et sont très utiles dans les couleurs vapeur, elles s'associent très bien aux noirs au campêche (noirs réduits), aux couleurs d'alizarine, etc.

Pour les nuances très foncées, on se sert encore du bleu nouveau ou bleu Meldola, 10 à 15 gr. par litre de couleur épaissie. Le bleu d'impres-

sion, l'indazine et les bleus naphtindone et méthylindone, complètent la riche série des bleus basiques.

Les verts. — Les vert brillant, vert solide, vert malachite, vert Victoria, etc., donnent des verts très beaux et assez solides au savonnage, mais assez peu à la lumière.

* * *

Il est intéressant de noter la quantité d'acide tannique ou tannin commercial demandé pour la fixation des couleurs basiques en impression. En passant en revue les différentes recettes connues, on trouve qu'en général, il faut employer pour *chaque gramme de colorant basique*, à peu près *3 gr. de tannin*, ou *6 gr. de solution tannique-acétique 1 : 1*.

L'orange au tannin exige pour 25 gr. de colorant, 125 gr. de solution tannique-acétique 1 : 1. La proportion des autres produits employés, comparée à *1 gr. de colorant basique*, est de *5 à 6 gr. acide acétique* et de presque *1/2 gr. d'acétine* pour obtenir une couleur d'impression où le colorant reste bien dissout.

B. — Le rongeage des couleurs basiques.

On l'obtient par 3 méthodes différentes :

a) En imprimant un rongeant à la soude caustique sur les pièces préparées au tannin et en mordant d'antimoine, et en teignant ensuite avec la couleur basique correspondante. Les fonds se teignent et sont colorés, tandis que le dessin rongé reste blanc.

Quelquefois aussi le dessin n'est pas rongé en blanc, mais il est plus clair que la couleur du fond (demi-rongeage).

b) En teignant le tissu, préalablement mordancé au tannin et antimoine, avec le colorant basique et en imprimant un rongeant oxydant au chlorate.

c) En rongeant le tissu teint en uni par un rongeant réducteur comme l'hyraldite, les hydrosulfites, etc., ou l'acétate d'étain.

a) *Rongeage à la soude caustique.*

Préparer, au foulard, le tissu, en passant à 68° C. en solution de tannin de 10 à 50 gr. par litre, selon l'intensité qu'on désire; sécher à la hot-flue, ou laisser le tissu enroulé sur cylindre de bois pendant quelques heures, puis passer au large en bain d'antimoine contenant de 5 à 10 gr. d'émétique et de 1 à 3 gr. de craie par litre, laver et sécher.

Imprimer le rongeant suivant :

650 gr. soude caustique 39-40° B., épaissi avec
300 — dextrine ou british-gum et mélanger avec
50 — sulfite de soude 45° B.
1000 gr.

Imprimer, sécher rapidement, vaporiser 1 minute au Mather-Platt avec vapeur aussi sèche que possible ; ou sécher rapidement au cylindre.

Passer ensuite en bain légèrement acide avec acide sulfurique à 1/2-3/4° B. ; bien laver.

Le tissu est prêt à être teint en couleur basique ou *jigger*, ou à la continue, en entrant à froid et en élevant graduellement la température jusqu'à l'ébullition pendant une heure, faire bouillir encore de 1/4-1/2 heure, rincer et sécher.

Pour obtenir un bon blanc, il est recommandé d'ajouter à peu près 10 litres de solution de colle 1 : 10 pour chaque 100 kil. de tissu et à peu près 1 kil. d'émétique pour 100 litres d'eau.

Il faut naturellement un peu de pratique pour obtenir de bons blancs et il faut régler l'addition de la solution du colorant de manière que ce dernier soit complètement absorbé par le tissu, c'est-à-dire, il ne faut pas avoir un excès de colorant dans le bain.

Il faut aussi éviter le coulage du rongeant à la soude caustique afin d'avoir les dessins bien clairs et définis avec les contours très nets.

Les blancs deviennent plus beaux et plus francs en chlorant légèrement les pièces.

Ce procédé s'applique bien à la plupart des colorants basiques ; les meilleurs résultats sont cependant obtenus avec le bleu méthylène nouveau N., ou le bleu méthylène; les blancs sont parfaits. Avec les violets ou les verts, etc., on a aussi de bons résultats si on travaille soigneusement.

Le rongeant blanc à la soude caustique sert aussi comme réserve pour noir d'aniline, c'est-à-dire le noir ne se fixe pas aux endroits où la soude caustique a été imprimée.

Le rongeant est imprimé sur tissu mordancé au tannin antimoine, puis on imprime le noir d'aniline, et, après vaporisage au Mather-Platt, on teint en couleur basique correspondante.

On peut aussi obtenir des effets de demi-rongeage en coupant le rongeage blanc, ou en le préparant avec le carbonate de soude, ou le borax, ou même avec l'hyraldite ou autres préparations d'hydrosulfites, ou même avec le sulfite de potasse au lieu d'employer la soude caustique.

On obtient un dessin d'une nuance plus claire que celle du fond de la même couleur et on arrive à de très jolis effets par cette méthode à laquelle se prêtent plus ou moins toutes les matières colorantes basiques.

b) *Rongeage par oxydation (ou chlorate).*

On teint les pièces avec la couleur basique sur mordant ou tannin comme à l'ordinaire, puis on imprime le rongeant, et, après passage au Mather-Platt, on lave et on sèche.

Les colorants qui se prêtent plus particulièrement à ce travail sont : la *thioflavine* T., la *phosphine nouvelle* G., l'*orange au tannin*, les *violets méthyle*, les *bleus méthylène* R., le *vert brillant crist*, le *vert solide crist O*.

Le blanc qu'on obtient en rongeant ces couleurs, est bon et commercial.

Rongeant blanc au chlorate.

10 gr. kaolin, ou terre de pipe sont mélangés avec
10 — d'eau, puis ajouter
175 — chlorate de soude dissous dans
240 — d'eau, et le tout empâté avec
250 — british-gum ou dextrine et chauffé à 60° C., ajouter
125 — acide tartrique finement pulvérisé, et à froid
10 — ferrocyanure d'ammonium.
1000 gr.

Ferrocyanure d'ammonium.

1000 gr. ferrocyanure de potasse (prussiate rouge), dissoudre à chaud dans
2000 — eau et ajouter
100 — sulfate d'ammonium cristallisé.

Laisser refroidir, filtrer et employer le liquide qu'on porte à 25° B.

Le sulfate de potasse cristallisé qui reste sur le filtre est lavé avec l'eau froide pour en extraire encore un produit qui sert à porter la solution au degré voulu. Pour les nuances claires ou moyennes, le rongeant est coupé avec une solution de british-gum ou de dextrine.

On imprime, sèche, on passe au vaporisage rapide dans le Mather-Platt, puis on lave et on sèche.

Pour les rongeants colorés, on peut ajouter des laques ou couleurs minérales à l'albumine ou quelques-uns des colorants directs résistant au chlore, comme le Jaune Diamine solide A ou B, etc.

c) *Rongeage par les réducteurs Hydralite, hydrosulfites, sels stanneux*, etc.).

Les colorants qui se prêtent bien à cette méthode de rongeage sont : la *Phosphine nouvelle G*, l'*Orange au tannin R*, le *Naphtindone B B. T.* etc ; on obtient avec eux de bons blancs et aussi des enlevages colorés.

Avec le *Bleu Naphtindone* ou autres bleus basiques de nuance similaire, on obtient de bonnes imitations des articles populaires rouge et bleu, bon marché et d'apparence satifaisante, ayant une suffisante solidité à la lumière et au savonnage.

On teint d'abord le tissu en naphtindone sur mordant de tannin-antimoine ordinaire en employant les mêmes proportions déjà indiquées, c'est-à-dire en foulardant en bain de tannin de 10 à 50 gr. par litre et en fixant en émétique de 5 à 30 gr. par litre. Ou, si l'on veut travailler au jigger, employer 2 à 5 % de tannin du poids du tissu et fixer en emetique ou en sel d'antimoine, 1-2 % du poids des pièces.

Le bain de teinture en bleu se prépare d'abord en ajoutant à froid de 3-4 % de sulfate d'alumine ou d'alun, puis on ajoute une partie de la solution colorante et on entre le tissu à froid, puis on ajoute le reste du colorant dans le bain qui est porté à une température tiède. On continue à teindre jusqu'à ce que le colorant soit presque épuisé : on porte alors à l'ébullition en continuant à teindre à cette température pendant 15 à 30 minutes.

Rongeant rouge.

40 gr. irisamine G ou rhodamine.
10 — thioflavine T ou auramine, dissoudre dans
210 — acide acétique 5-6° B., mélanger à froid avec
500 — rongeant d'acetate d'étain et
240 — tannin acétique 1 %.
1000 gr.

Rongeant à l'acétate d'étain.

675 gr. acetate d'étain 18° B.
115 — amidon de froment et
210 — dextrine blanche.
1000 gr.

Bouillir et refroidir.

Imprimer, vaporiser 1/2 heure, passer au bain contenant 10 gr. d'émétique par litre à la température de 60° C., puis rincer et sécher.

C. — Réserves sous couleurs basiques.

Ce procédé, qui est dû à Prud'homme, se fonde, comme on sait, sur l'emploi des sels d'antimoine. On imprime d'abord la réserve sur tissu ordinaire, puis on imprime la couleur basique au tannin, on vaporise et on passe au bain de sel d'antimoine, on lave et on savonne.

La réserve se prépare avec :

10 gr. émétique dissous dans
485 — eau, puis mélanger à chaud avec
350 — british-gum ou dextrine, puis ajouter
80 — sulfate de zinc et
15 — oxyde d'antimoine en pâte.
1000 gr.

On peut obtenir aussi des effets en couleurs en ajoutant à ce rongeant un colorant substantif ou direct avec l'addition d'eau d'albumine

D. — Genres divers produits avec les couleurs basiques.

Par *plaquage ou foulardage*, on obtient de très bons effets en imprimant le tissu par exemple en noir d'aniline et en foulardant ensuite dans un bain préparé avec le colorant basique dissout dans l'eau avec addition d'acide tannique et tenu en solution par les acides acétique et tannique ou par l'acétine.

Foularder, vaporiser 20 minutes, passer en sel d'antimoine, laver et sécher.

Avec l'Héliotrope au tannin, les Bleus méthylène nouveaux et anciens, les Verts, Rouges, Jaunes, etc., on obtient de bons effets de fonds ou dessins noirs avec dessins ou fonds en couleurs assez vives dont on pourrait tirer parti.

Naturellement ce procédé doit être employé avec discrétion et principalement pour les couleurs claires, car les couleurs foncées change-

raient trop le ton du noir en le rendant désagréablement rougeâtre ou verdâtre, etc.

Fixage de couleurs basiques par l'albumine. — Cette méthode était assez employée il y a une trentaine d'années pour fixer en impression les premières couleurs d'aniline introduites dans l'industrie. Elle n'offre plus le même intérêt maintenant; cependant elle pourrait bien encore rendre de bons services dans les articles doublures et on peut obtenir d'assez jolis effets.

On prépare la couleur d'impression avec la solution de matière colorante basique 10 à 20 gr. pour 190-200 c. c. d'eau chaude, puis mélanger avec 200 gr. eau d'albumine 1 : 1 et 600 épaississant d'amidon adragante.

Imprimer, vaporiser 1/4-1/2 heure et, sans laver, apprêter à l'envers.

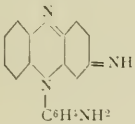
École de teinture, Bergamo, novembre 1905.

SUR LES PHÉNOSAFRANINES SYMÉTRIQUE ET DISSYMÉTRIQUE (1)

Par MM. Ph. BARBIER et P. SISLEY.

Les expériences relatées dans nos précédents mémoires (2) établissent l'existence de deux classes de safranines isomères ; pour compléter cette démonstration, nous nous proposons de montrer que la phénosafranine, jusqu'à présent considérée comme une substance unique, se présente sous deux modifications isomériques, et d'indiquer leurs modes de formation, leurs propriétés et leurs caractères différentiels.

La phénosafranine dissymétrique prend naissance



dans l'oxydation d'un mélange équimoléculaire d'*o.-p.*-diaminodiphénylamine et d'aniline; elle se forme également, à côté de l'isomère symétrique, par oxydation, d'un mélange d'une molécule de paraphénylène diamine et deux molécules d'aniline.

C'est à ce dernier procédé que nous avons eu recours pour la préparation de ce colorant, l'obtention de l'*o.-p.*-diaminodiphénylamine présentant quelques difficultés.

Pour plus de clarté, nous rappellerons que la réaction de la paraphénylène diamine sur l'aniline en présence des oxydants s'effectue dans deux directions distinctes, ce qui d'ailleurs s'observe très fréquemment dans l'étude des composés aromatiques.

On a, en effet :

$$1^{\circ}\quad \overset{(1)}{H^2N}\text{-}C^6H^4\overset{(4)}{N}H^2 + C^6H^5NH^2 + O^2 = 2H^2O$$

$$+ \overset{(4)}{H^2N} - C^6H^4 - \overset{(1)}{N} = C^6H^4 = \overset{(4)}{N}H.$$

la soudure de la paradiamine à l'aniline se fait en *para* par rapport à l'aminogène de celle-ci, et l'on obtient l'indamine qui, s'oxydant en présence de la seconde molécule d'aniline, engendre la phénosafranine symétrique :

$$\overset{(4)}{H^2N} - C^6H^4 - \overset{(1)}{N} - C^6H^4 = \overset{(4)}{N}H + C^6H^5NH^2 + O^2$$

$$= 2H^2O + H^2N - C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} \overset{(1)}{H} \\ (2) \\ N \end{matrix} \right\rangle C^6H^3 = NH.$$

$$\Big|$$

$$C^6H^5$$

Phénosafranine symétrique.

2° Simultanément la paradiamine se soude à l'aniline en *ortho*, par rapport au groupe NH^2 de cette dernière, de façon à former un complexe aminoazinique :

$$\overset{(1)}{H^2N} - C^6H^4 - \overset{(4)}{N}H^2 + C^6H^5NH^2 + O^2 = 2H^2O$$

$$+ \overset{(1)}{H^2N} - C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} \overset{(1)}{N}H \\ (2) \\ NH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

qu'une oxydation ultérieure en présence d'aniline transforme dans le corps bleu signalé antérieurement :

$$\overset{(1)}{H^2N} - C^6H^6 \left\langle \begin{matrix} \overset{(1)}{N}H \\ (2) \\ NH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + C^6H^5NH^2 + O = 2H^2O$$

$$+ \overset{(4)}{H}N = C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} \overset{(1)}{N} \\ (2) \\ N \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

$$\Big|$$

$$NHC^6H^5$$

Corps bleu.

qui se change en phénosafranine dissymétrique par simple chauffage, en vertu d'une transposition comparable à celle du diazoaminobenzène en aminoazobenzène

$$\overset{(4)}{H}N = C^6H^5 \left\langle \begin{matrix} \overset{(1)}{N} \\ (2) \\ N \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 = HN = C^6H^5 \left\langle \begin{matrix} N \\ (2) \\ N \end{matrix} \right\rangle C^6H^4$$

$$\Big|$$

$$C^6H^5 - NH^2$$

Phénosafranine dissymétrique.

C'est cette dernière réaction qui est prédominante lorsqu'on opère en milieu neutre et à froid.

(1) *Bull. Soc. chim. Paris.* 1905, p. 1190.

(2) Ph. Barbier et L. Vignon, *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. **48**, p. 338, 636 et 771. — Ph. Barbier et P. Sisley, 1905, *ibid.*, t. **33** et **34**, p. 995.

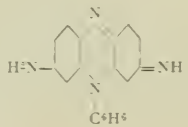
La phénosafranine cristallisée du commerce qui est préparée dans ces conditions est donc un mélange des deux isomères symétrique et dissymétrique renfermant une forte proportion de ce dernier.

Pour l'extraire, nous avons soumis la phénosafranine cristallisée du commerce à une cristallisation dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique (20 c.c. par litre) en séparant les cristaux qui se déposent au début du refroidissement dans lesquels s'accumule la majeure partie de l'isomère moins soluble.

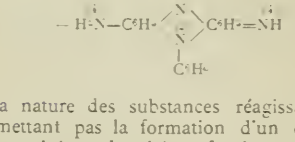
Nous avons ensuite éliminé, par un très grand nombre de cristallisations dans le même dissolvant, une matière colorante violet-bleu qui accompagne toujours la phénosafranine du commerce. Les cristallisations ont été répétées jusqu'à ce que les eaux-mères de la dernière cristallisation donnent en teinture sur soie une nuance pure identique à celle que donnent les cristaux.

Le chlorhydrate de phénosafranine dissymétrique se présente sous forme de cristaux lamelleux vert sombre, presque dénués de reflets métalliques.

La phénosafranine symétrique :



se prépare très aisément par oxydation d'un mélange à molécules égales de paradiaminodiphénylamine et d'aniline, ainsi que le montrent les formules ci-dessous :



La nature des substances réagissantes ne permettant pas la formation d'un complexe aminoazinique, la phénosafranine symétrique seule prend naissance dans cette réaction.

On purifie la matière colorante formée par des cristallisations répétées dans l'acide chlorhydrique dilué, comme dans le cas de l'isomère dissymétrique, et l'on obtient des cristaux grenus durs présentant des reflets métalliques très accentués.

D'après ce qui précède, on voit que la phénosafranine symétrique dérive de l'indamine, tandis que la phénosafranine dissymétrique a pour point de départ l'aminophénazine; en raison de ces relations et afin de les distinguer, nous appellerons l'isomère symétrique *indophénosafranine*, et l'isomère dissymétrique *azophénosafranine*.

Comme nous venons de le voir, les chlorhydrates de ces deux colorants présentent, lorsqu'ils sont purs, des différences d'aspect qui permettent de les distinguer. A ce premier caractère nous ajouterons ceux qui résultent de l'étude :

1° De la composition des deux chlorhydrates;

2° De leur solubilité dans l'eau, la dissolution de chlorure de sodium et la solution d'acide chlorhydrique;

3° Des conductibilités spécifiques de leurs solutions aqueuses;

4° Des coefficients d'absorption des dissolutions dans l'eau.

Composition des chlorhydrates d'indo et d'azophénosafranine.

Le chlorhydrate de phénosafranine est décrit dans les ouvrages (1) comme un corps hygrométrique. En réalité, les chlorhydrates des deux phénosafranines renferment de l'eau de cristallisation qui se dégage en totalité à 120-130°.

Les deux matières colorantes reprennent très rapidement leur eau de cristallisation lorsqu'on les expose à l'air après dessiccation. L'un de nous a déjà montré que diverses matières colorantes possèdent cette curieuse propriété (2).

Les deux chlorhydrates de phénosafranines nous ont donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{15}N^4Cl + 1\frac{1}{2}H^2O$.
Chlorhydrate d'indophénosafranine, H^2O %	7.50	7,12
Chlorhydrate d'indophénosafranine, Cl %	10,12	10,44
	Trouvé.	Calculé pour $C^{18}H^{15}N^4Cl + 3H^2O$
Chlorhydrate d'azophénosafranine, H^2O %	14.60	14,34
Chlorhydrate d'azophénosafranine, Cl %	9,40	9,42

Les chlorhydrates des deux phénosafranines cristallisent donc avec des quantités d'eau différentes. La rapidité avec laquelle ils reprennent leur eau de cristallisation lorsqu'on les abandonne à l'air après dessiccation est très grande. C'est ainsi qu'en 1 heure le chlorhydrate d'indophénosafranine a repris la totalité de son eau de cristallisation, et le chlorhydrate d'azophénosafranine a repris 11.5 % d'eau.

Une fois la reprise d'eau faite, le poids des deux sels ne varie plus.

(1) L. Lefèvre, *Traité des matières colorantes artificielles*, t. 1, p. 710.

(2) P. Sisley, Étude sur les colorants oxyazoïques sulfonés et leurs sels (*Bull. Soc. chim.*, 1891, t. **25**, p. 362). Études sur le bleu carmin et les colorants du triphénylméthane solides aux alcalis (*Rev. générale des matières colorantes* de Lefèvre, 1902, p. 57).

Solubilité des deux chlorhydrates de phénosafranines dans l'eau et dans les solutions de chlorure de sodium.

Un litre d'eau dissout à la température de 24° :

	Gr.
Chlorhydrate d'azophénosafranine	12,88
— d'indophénosafranine	5,50

Les deux chlorhydrates se distinguent également par une solubilité différente dans les solutions de chlorure de sodium, ainsi que le montre le tableau suivant :

Un litre de solution de chlorure de sodium pur dissout à 20° :

	Chlorhydrates d'azophénosafranine.	Chlorhydrates d'indophénosafranine.
Solut. à 50 gr. de NaCl par litre...	0,078	0,037
— 25 — ...	0,297	0,070
— 10 — ...	0,947	0,240
— 5 — ...	2 087	0,331

Le chlorhydrate d'indophénosafranine est également beaucoup moins soluble dans l'acide chlorhydrique dilué que son isomère *azo*. En effet, le sel *indo* est presque insoluble dans une solution normale d'acide chlorhydrique, tandis que le sel *azo* est très notablement soluble.

Conductibilités spécifiques des solutions aqueuses des chlorhydrates.

Nous avons préparé deux solutions à 2 gr. 5 de chlorhydrate par litre, qui ont été étendues au double et au quadruple :

Gr. par litre.	Azo 10^{-6}	Indo 10^{-6}
2,5.....	7996	7580
125	4226	3785
0,625.....	2200	1900

Comme contrôle, nous avons fait directement deux solutions à 0 gr. 962 par litre :

Gr. par litre.	Azo 10^{-6}	Indo 10^{-6}
0,962.....	3268	2909

Si nous formons les rapports des conductibilités spécifiques aux concentrations, nous obtenons les deux séries de valeurs :

Gr. par litre.	Azo 10^{-6}	Indo 10^{-6}
2,50.....	3188	8032
1,25.....	3381	3028
0,963.....	3397	0035
0,625.....	3520	3040

Ces expériences montrent :

1° A concentration égale, l'*azo* est plus conductrice que l'*indo*. La divergence croît avec la dilution;

2° La conductibilité moléculaire de l'indophénosafranine est sensiblement constante aux dilutions étudiées, ce qui indique que la combinaison est déjà, à ces dilutions, à peu près totalement dissociée ;

3° La conductibilité moléculaire de l'azophénosafranine croît avec la dilution, la dissociation est donc incomplète aux dilutions examinées;

4° La conductibilité moléculaire limite de l'azophénosafranine doit être notablement plus grande que celle de l'indophénosafranine, par suite, l'ion *indo* se déplace moins vite que l'ion *azo*.

Coefficients d'absorption des solutions aqueuses des chlorhydrates d'azo et d'indophénosafranine.

Nous avons mesuré les coefficients d'absorption des solutions aqueuses des chlorhydrates d'azo et d'indophénosafranine à l'aide du spectro-photomètre de M. Gouy, sur des dissolutions renfermant 1/160e de gramme par litre.

Les nombres donnés se rapportent à une solution qui contiendrait 1 gr. par litre. Il faudrait les multiplier par le poids moléculaire des corps étudiés pour avoir les coefficients d'absorption proprement dits.

Au point de vue qualitatif, la région d'absorption des deux corps est la même, elle s'étend du milieu du vert au commencement de l'indigo, avec un maximum aux limites du vert et du bleu. La position de ce maximum est très sensiblement la même pour les deux substances.

Au point de vue quantitatif, l'isomère *indo* est plus coloré que l'isomère *azo*, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Longueurs d'ondes.	Coefficients d'absorption. Azo.	Coefficients d'absorption. Indo.
549μμ.....	24	20
542.....	41	52
524.....	74	105
508.....	61	85
494.....	18	27

Nous avons préparé les deux bases correspondant aux deux formes *azo* et *indo*. Cette préparation est très facile et il n'est nullement utile d'avoir recours à l'emploi du sulfate et de l'eau de baryte en quantité théorique. En effet, un excès d'alcali, contrairement à ce qui est indiqué dans les ouvrages, n'altère aucunement les phénosafranines en solution diluée.

Pour préparer les bases on dissout 5 gr. du chlorhydrate pur dans 1 litre d'eau chaude, on ajoute 4 à 5 gr. de soude pure et porte à l'ébullition pendant 1 minute, on laisse refroidir et jette sur un filtre. Une recristallisation de la base dans l'eau la livre à l'état de pureté.

De même que les deux sels, les deux bases diffèrent par leur aspect. L'indophénosafranine se présente sous forme de cristaux lamelleux verts à reflets métalliques très accentués. L'azophénosafranine est en petits cristaux verts plus denses que ceux de l'isomère symétrique.

La solubilité des deux formes est également très différente :

Un litre d'eau à 20° dissout :

	Gr.
Azophénosafranine	0,50
Indophénosafranine.....	2,23

Un litre d'alcool à 90° dissout à la température de 20° :

	Gr.
Azophénosafranine.....	18,08
Indophénosafranine.....	9,09

Au point de vue tinctorial les deux phénosafranines se comportent à peu près de la même façon, néanmoins un coloriste exercé reconnaîtra que la safranine symétrique possède une nuance très légèrement plus bleutée que celle de la safranine dissymétrique.

En outre, la safranine symétrique épuise un peu mieux les bains de teinture, et la solidité à l'eau est légèrement supérieure à celle de la safranine dissymétrique. Ces faits s'accordent parfaitement avec les résultats obtenus dans l'examen des conductibilités électriques des solutions.

Nous avons aussi préparé les deux phénosafranine-azo-β-naphtol et observé que la diazotation de la safranine symétrique est plus rapide et plus complète que celle de son isomère dissymétrique. Les deux colorants purifiés par plusieurs précipitations au sel marin, à l'état de sels, se dissolvent facilement dans l'eau en bleu violacé, ils teignent la soie et le coton mordancé en bleu indigo en nuances très voisines, cependant, la couleur symétrique possède une nuance très légèrement plus bleue que celle du colorant dissymétrique.

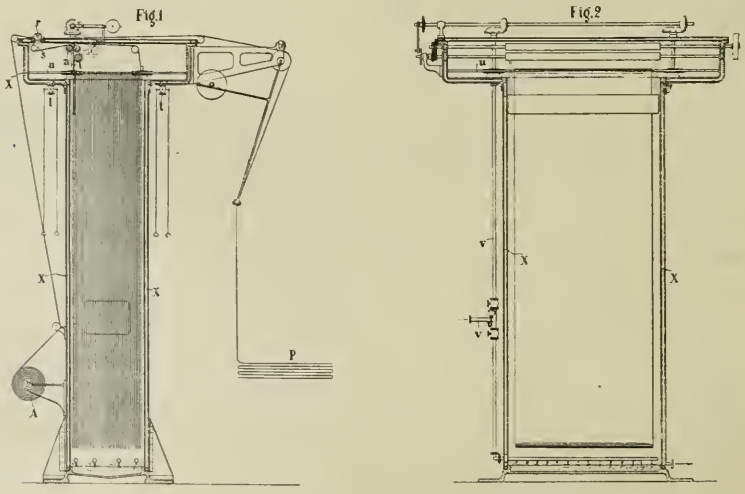
Tous les résultats que nous venons d'exposer confirment ceux des mémoires précédents, ils sont en concordance parfaite avec les indications de la théorie des chromogènes, et des auxochromes, et ils montrent que désormais il y aura lieu de considérer deux classes de safranines isomères.

APPAREIL POUR LE VAPORISAGE « A LA CONTINUE » A HAUTE TEMPÉRATURE ET EN VOLUME RÉDUIT

MM. Simon et Weckerlin viennent de breveter (voir page 29) un appareil qui peut amener un changement dans certaines méthodes d'impression.

D'après les auteurs, un vaporisage de 3', à 150-140° C. donnerait des résultats bien meilleurs qu'un vaporisage de 20' dans un Mather-Platt. Comme l'appareil est aussi continu, les avantages seraient très marqués.

Le bâti X de l'appareil est formé de plaques creuses, dites plaques chauffantes, dans lesquelles circule de la vapeur à 6 atmosphères qui arrive par les tuyaux *v*. Lorsqu'il s'agit de vaporiser à haute température, dans cet appareil, il suffit de faire circuler de la vapeur à 6 atmosphères dans le bâti creux pendant 30 à 35 minutes, le thermomètre



Appareil à vaporiser « à la continue » à haute température.
Fig. 1, coupe transversale; fig. 2, coupe longitudinale.

marquera 110° C. environ. A ce moment on introduit de la vapeur à la même pression à l'intérieur de l'appareil, et au bout d'une minute le thermomètre monte de 110 à 135° C. Ce résultat rapide de haute température est dû au fait qu'aucune condensation de vapeur ne peut avoir lieu au moment où celle-ci entre dans la chambre à vaporiser. A ce moment on peut fermer presque complètement l'arrivée de vapeur dans le bâti creux X et ne travailler qu'avec la vapeur servant au vaporisage proprement dit. La température ne tombera guère, surtout si les plaques chauffantes sont enduites d'un isolant. Avant de commencer le vaporisage des tissus, on fait évacuer l'air contenu dans l'appareil

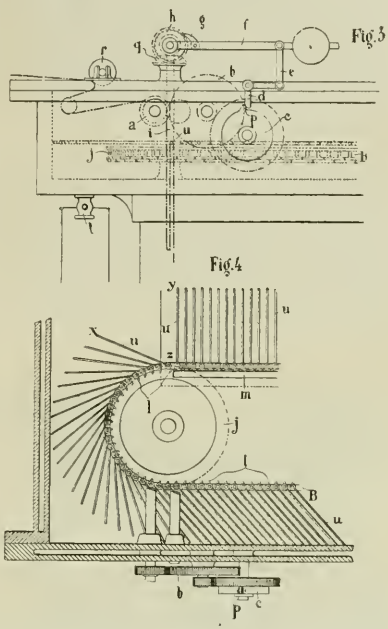
par les robinets de purge *t* qui sont disposés dans le haut de l'appareil. L'échappement régulier de la vapeur pendant la marche, se fait par le rouleau supérieur *r* qui fait joint sur les bords d'une rainure longitudinale *s*. L'appareil représenté fig. 1 et 2 a une capacité de $3^m,550 \times 1^m,300 \times 0^m,680$, tandis que celle d'un petit Mather-Platt de construction courante, est de $3^m,750 \times 1^m,750 \times 3^m,250$.

Le tissu à vaporiser se trouve enroulé sur l'ensouple A; il entre, sous le rouleau supérieur *r* faisant joint, dans l'appareil. Là il est suspendu sur les tiges métalliques *u* à l'aide d'un système de pliage spécial, dont on donnera plus loin une description détaillée. Après avoir séjourné à l'intérieur du coffre à vaporiser le temps voulu, le tissu ressort sous le rouleau *r* pour venir se mettre en plis en P.

Pour produire les plis du tissu, celui-ci, appelé par le rouleau *a*, descend dans l'intervalle de deux tiges *u*. Lorsque le pli est arrivé à la partie inférieure de l'appareil, chaque tige est animée d'un mouvement de translation tel qu'elle prend la place de celle qui la précède. Un deuxième intervalle est alors formé et le tissu forme un autre pli dans cet intervalle. Un mécanisme a pour but de donner un mouvement d'avance intermittent à l'arbre *i* des roues *j*. Le rouleau *a* transmet son mouvement de rotation au rapport d'engrenage *b*. Ce rapport est calculé de telle façon que le plateau *c*, claveté sur la dernière roue, fait un tour lorsque le pli du tissu a fait toute sa course dans l'appareil. Le plateau *c* comporte un taquet *p* qui à chaque tour vient buter l'équerre *d*; celle-ci, en faisant lever *e*, actionne le levier *f*, qui fait mouvoir le cliquet *g*. Ce cliquet imprime alors, par le rochet *h* et par l'intermédiaire des engrenages coniques *q*, un petit mouvement de rotation à l'arbre *i*. Ce mouvement a lieu à chaque tour du plateau et, par suite, chaque fois qu'un pli est formé.

Le principe de la disposition qui assure la formation du pli réside dans le fait qu'il existe un grand espace pour la formation de ce pli, afin que celui-ci ne soit pas entravé au début par les tiges *u* qui forment l'intervalle. Ce grand espace se produit parce que l'une des tiges, entre lesquelles se forme le pli, est inclinée sur la chaîne B par rapport à l'autre et ménage ainsi l'espace *x*, *y*, *z* (fig. 4). L'inclinaison des tiges sur la chaîne B est limitée par les butées *o*. C'est dans cet espace *x*, *y*, *z* que le tissu descend.

Le pli terminé, la roue *j* tourne de 20 millimètres; à ce moment, la baguette *u*, qui était dans la position *x*, *z*, avance, ainsi que toutes les baguettes, mais la queue ou appendice *l* de la tige, en avançant, vient buter contre la règle ou gabarit *m* qui fait pivoter cette baguette autour de son axe *n*; il s'ensuit qu'une fois la rotation de *j* terminée, la baguette *x*, *z* est redressée et a pris la place de *y*, *z*; un nouvel intervalle est formé et un pli recommence. Toutes les tiges qui portent les plis du tissu sont perpendiculaires à la chaîne. Elles restent, dans cette position, jusqu'à ce qu'elles viennent buter la paroi de droite de l'appareil (voir fig. 4). La distance entre cette



Appareil à vaporiser « à la continue » à haute température.

Fig. 3, mécanisme pour le pliage du tissu; fig. 4, plan de ce mécanisme.

paroi et la roue est telle que, pour passer, les tiges sont obligées de prendre une direction oblique qu'elles conservent pendant tout le retour jusqu'à ce qu'elles reprennent la position première de *x*, *z*, où elles sont alors redressées.

Ce système de pliage peut, bien entendu, être remplacé par tout autre système remplissant le même but, ou par un système de rouleaux. Il faut ajouter encore que le chauffage préalable de l'appareil à 110° C. pourrait aussi se faire à feu nu au lieu de se faire à l'aide du bâti creux, comme cela se fait, par exemple, dans certains cas, pour les rameuses des tissus de laine.

NOUVELLES COULEURS

Rouge solide Colombie F (*Act. Gesell. f. anilin-fabrikation, Berlin*).

(*Éch. nos 1 et 2.*)

Le caractère spécial de ce rouge est de teindre tout aussi bien les fibres végétales que les fibres animales et les mélanges de ces fibres. La teinture du coton s'effectue, comme à l'ordinaire, sur bain de sulfate et de carbonate de soude, ou de savon. La solidité à la lumière et aux acides est très satisfaisante; pour augmenter la résistance au lavage, on traite les teintures en fluorure de chrome (2,5 %) et acide acétique (2,5 %).

La laine se teint, au bouillon, sur bain de sulfate de soude et acide acétique; pour éviter le dégorgeage au foulon, on chrome dans le bain

avec 1 à 3 % de fluorure de chrome, 1/2 heure à l'ébullition.

Sur soie, le rouge solide Colombie donne des nuances solides à l'eau et au foulon, quand elles ont été chromées.

Jaune au soufre R extra (*Act. Gesell. f. anilin-fabrik., Berlin*).

(*Éch. n°s 3 et 4.*)

La teinture s'effectue sur bain de sulfure en présence de carbonate et de sulfate de soude; éviter les ustensiles en cuivre. La solidité de la teinte aux divers agents est assez bonne, celle à la lumière est modérée, on l'augmente par un traitement au bichromate et sulfate de cuivre, mais la nuance est ternie. Le jaune au soufre R est principalement recommandé pour mélanger avec les autres colorants au soufre de la même maison.

Brun katiguène 4 B (*Farbenf. v. F. Bayer.*)

(*Éch. n° 5.*)

Il se distingue de l'ancienne marque 2 R par son ton plus rougeâtre. Emploi et propriétés identiques.

Noir katiguène brillant B extra (*Farbenf. v. F. Bayer*).

Sa nuance est d'un noir bleu vif à reflet bleu verdâtre, devenant rougeâtre par un traitement au bichromate de potasse et au sulfate de cuivre. On le recommande en mélange avec les noirs katiguène SW extra, T extra, etc.

Brun thiogène RR (*Farbw. v. Meister Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 7.*)

Ce brun, par sa nuance, se range entre le Brun thiogène R (*R. G. M. C.*, 1904), et le cachou thiogène R. Ses propriétés et son procédé de teinture sont les mêmes; toutefois, il ne se laisse pas ronger en blanc.

Cachou thiogène R (*Farbw. v. Meister Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 8.*)

Sa nuance est beaucoup plus rougeâtre que celle des Bruns thiogène, ce qui permet, par mélange, d'obtenir toutes les nuances intermédiaires.

La teinture avec le cachou thiogène R ne demande pas de précautions spéciales, l'unisson étant le même, que la teinture ait lieu à l'air ou sous l'eau du bain. Un traitement au sulfate de cuivre et bichromate, ou au sulfate de cuivre seul, augmente la solidité aux alcalis déjà suffisante pour la plupart des cas. La nuance fonce légèrement.

La résistance au chlore est mauvaise. Sur tissu, le cachou thiogène R se teint aux jiggers; la couleur se ronge au chlorate et ferrocyanure.

Brun Colombie M (*Act. Gesell. für anilinfabrik., Berlin*).

Comme le rouge Colombie, le brun Colombie teint le coton, la laine et la soie. La teinture directe du coton fournit un brun rougeâtre solide au lavage et à la lumière; pour arriver à une nuance ne dégorgeant pas sur le coton blanc, il faut traiter la teinture par le bichromate (1 %) et le sulfate de cuivre (3 %).

Le brun Colombie peut aussi être diazoté et développé au β-naphtol ou à la toluylènediamine. Un traitement au sulfate de cuivre augmente la solidité à la lumière de la nuance développée.

La laine, sur bain de sulfate de soude, se teint en brun rouge foncé résistant modérément au foulon et à la lumière.

Noir au chrome a l'acide TC (*Farbenf. v. F. Bayer*).

(*Éch. n° 11.*)

Ce colorant est recommandé pour la teinture des pièces, avec effets de coton, devant résister à la sueur. On teint sur bain de sulfate de soude et d'acide acétique. Les qualités de la teinture sont satisfaisantes, au lavage, au foulon, au soufrage, à la lumière, au frottement.

Noir thiogène BB liquide; BR liquide; BR concentré (*Farbw. v. Meister Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 12.*)

Dans les noirs BB et BR liquides, comme dans le noir thiogène M liquide (*R. G. M. C.*, 1904, t. **8** p. 268), le colorant se trouve à l'état de leucodérivé. Comme nuance, le BB liquide se rapproche beaucoup du BB concentré (*R. G. M. C.*, 1905, t. **9**, p. 126; le BR a un ton bleu rougeâtre.

La teinture s'effectue comme à l'ordinaire, avec cette remarque que l'on peut opérer à froid.

Le noir BR conc. a la même concentration que les autres noirs thiogènes conc.; sa nuance se rapproche du noir MR (*R. G. M. C.*, 1905, t. **9**, p. 126, éch. 70), mais elle est plus pure et plus corsée.

Bleu Neptune R (*Badische*).

Nouvelle marque plus rougeâtre que la marque BG (voir *R. G. M. C.*, 1905, p. 273).

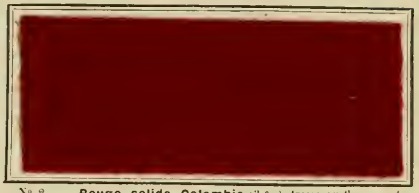
Noir solide mi-laine SB (*Badische*).

Ce noir est destiné à recevoir, après teinture, un traitement à l'aldéhyde formique, pour augmenter sa solidité au foulon; on peut alors le fouler, en présence de laine, de soie ou de coton blancs, sans les salir.

Rouge sorbine G (*Badische*).

Sa nuance est plus jaunâtre que celle du rouge sorbine (*R. G. M. C.*, 1897, t. **1**, p. 364), mais son pouvoir colorant est plus grand. L'unisson n'est pas aussi satisfaisant, ainsi que la solidité à l'eau, au frottement et à la lumière.

N° 1. — **Rouge solide Colombie F** (3 °/o).



N° 2. — **Rouge solide Colombie** (3 °/o), traité au fluorure de chrome [*A.*].

N° 3. — **Jaune au soufre R extra** (vieux bain) (6 °/o) [*A.*].

N° 4. — **Jaune au soufre R extra** (vieux bain) traité au bichromate et au sulfate de cuivre.

N° 5. — **Brun Katiguène 4 R** [*By*] (15 °/o).

N° 6. — **Noir Katiguène brillant B extra** [*By*] (20 °/o).

N° 7. — **Brun thiogène R R** [*M.*].

N° 8. — **Cachou thiogène R** [*M.*].

N° 9. — **Brun Colombie M** (3 °/o) [*A.*].

N° 10. — **Brun Colombie M**, traité au bichromate et sulfate de cuivre.

N° 11. — **Noir au chrome à l'acide T C** (5 °/o) [*By*].

N° 12. — **Noir thiogène B R** [*M.*].

Son intérêt réside dans son bon rendement et son prix avantageux pour la teinture de la laine soit en nuance directe, soit préférablement en nuances modes.

Fuscanthrène B en pate (*Badische*).

De la famille de l'indanthrène, ce nouveau colorant se teint de la même façon en présence de soude caustique et d'hyposulfite (voir *R. G. M. C.*, t. **6**, 1902, n° 62, p. 38). On peut aussi opérer comme pour le cyananthrène (voir *R. G. M. C.*, t. **9**, 1905, n° 100, p. 105).

Il s'applique à la teinture du coton, du lin, en bourre, en fils ou en pièces, et donne des bruns rougeâtres à reflet bleu. En combinaison avec le flavanthrène (*R. G. M. C.*, 1903, t. **7**, n° 80, p. 246), la fuscanthrène B permet d'obtenir des nuances kaki solides. Il sert aussi à rougir les teintures au mélanthrène et foncer celles à l'indanthrène.

Bleu d'oxamine GN. — Bleu cuivre d'oxamine R R (*Badische*).

Le bleu GN a l'avantage sur l'ancien bleu d'oxamine G d'être un peu plus vif, plus soluble, et de résister quelque peu mieux à la lumière.

Le bleu RR correspond à l'ancien A ; il a sur lui les avantages suivants :

Il change peu par l'action du sulfate de cuivre, qui augmente sa solidité à la lumière, le bleu A verdit et se ternit ; sa solidité au lavage et aux alcalis, ainsi que son affinité pour les fibres, sont meilleures.

Rongalite (*Badische*).

La rongalite est la formaldéhyde sulfoxylate de sodium (B. F. 350607, *R. G. M. C.*, 1905, n° 9, p. 341), son pouvoir réducteur est très énergique et permet d'obtenir de beaux blancs, même avec des colorants réputés jusqu'ici très difficiles à ronger comme les bordeaux d'α-naphtylamine ; mais, dans ce cas, il faut mélanger, à la rongalite, un sel métallique.

L'enlevage sur couleurs azoïques *ordinaires* se fait en imprimant un mélange de 2 à 300 parties de rongalite avec 7 à 800 parties d'épaississant (adragante, amidon, dextrine ou gomme).

Pour obtenir des enlevages colorés, voici une recette type :

16 p.	auramine.
4 —	bleu méthylène.
150 —	rongalite.
540 —	eau de gomme 1/1.
125 —	alcool.
80 —	tannin.
85 —	aniline.
1000	

Après impression, on vaporise à la vapeur sèche *exempte d'air*, passe en émétique, puis oxyde, soit à l'air, ou à la vapeur oxydante, soit en bain faible de bichromate.

Comme colorants on peut utiliser : les auramines O et H, les rhéonines, les phosphines, les rhodamines, les bleus méthylènes et les bleus de Nil.

La rongalite permet aussi d'imprimer l'indigo, plus simplement et plus économiquement qu'avec le glucose (d'après la brochure) et avec cet avantage de pouvoir imprimer d'autres couleurs en même temps.

Bleus :	Foncé.	Moyen.	Clair.
Épaississant alcalin.....	1000 p.	1000	100 %
Indigo BASF 20 %.....	200	100	20
Rongalite.....	110	50	9

Épaississant alcalin.	Bleu foncé.	Bleu moyen et clair.
	Gr.	Gr.
Amidon grillé.....	60	20
— de blé.....	20	»
Eau de gomme 1/1.....	»	240
Dextrine.....	»	60
Eau.....	200	20
Essence de térébenthine.	»	»
Soude à 45° B.....	400	300

Après l'impression et le séchage, on refroidit à l'air rapidement et vaporiser de suite.

L'action réductrice de la rongalite étant contrariée par l'air, il faut vaporiser avec de la vapeur exempte d'air, et, dans certains cas, surchauffée.

D'où, nécessité d'employer un appareil à vaporiser spécial, ce qui sera probablement un obstacle à l'utilisation de la rongalite.

Voici maintenant comment il faut opérer pour ronger les azoïques résistants : bordeaux d'α-naphtylamine, orangé de chloranisidine, brun de benzidine, noir de dianisidine, écarlate d'*o*-nitrophénitidine.

On imprime la couleur suivante :

160 gr.	amidon grillé sec.
160 —	craie en pâte 64 %.
80 —	kaolin sec sont empâtés avec
120 —	d'eau froide, on ajoute
340 —	sulfoxylate de sodium 100 %.
210 —	potasse caustique, et après agitation
130 —	solution alcaline de fer.
1200 gr.	

Solution alcaline de fer.

20 gr.	chlorure ferrique dans
20 —	eau froide sont ajoutés à
24 —	potasse dissoute dans
26 —	eau.
40 —	glycérine.
130 gr.	

On imprime, vaporise 3 à 4 minutes au Mather-Platt, rince fortement, acidule à l'acide chlorhydrique 1/4 ou 1/2 B°, rince et savonne.

Les enlevages en couleurs se font principalement sur colorants fixés en présence d'alcalis forts : indigo, indanthrène, phénocyanine.

On peut aussi employer les deux formules suivantes :

	Gr.	Gr.
Rongalite C.....	400	400
Fer métallique finement divisé ou son oxyde.....	100	100
Épaississant alcalin.....	500	500

On imprime comme ci-dessus.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

CHARGE DES SOIES La question de la, par M. S. TSCHIERSCHKY (*Zeit. Farben u. Textil-Industrie*, 1905, p. 362).

L'*Associazione Serica del Piemonte*, de Turin, a convoqué pour les 4, 5 et 6 septembre de cette année les intéressés dans la question des soies, à un congrès qui se tiendra à Turin. D'après le programme, rédigé en français, on examinera les points suivants :

Section I. — 1° Déterminer les caractères physiques, chimiques et commerciaux des filés de soie grèges et ouvrés ;

2° Déterminer les caractères ci-dessus des tissus de soie pure;

3° Des moyens aptes à garantir la consommation contre les falsifications de la soie; éventuellement, application par les établissements de conditionnement ou autres d'un cachet facultatif garantissant que le tissu n'a pas été surchargé;

4° Propositions diverses.

Section II. — 1° Quelle est l'importance actuelle de la production de la *soie artificielle*;

2° Dans quelles limites sa concurrence pourrait être nuisible à la consommation de la vraie soie ;

3° Mesures d'initiative libre pour protéger la soie naturelle contre la concurrence de la soie artificielle;

4° Propositions éventuelles.

Ce vaste programme promet de bons résultats, si le congrès est suivi par tous ceux qui ont donné leur adhésion. En Allemagne jusqu'à présent, seuls le « Verein der Deutschen Textilveredlungsindustrie » de Dusseldorf, et le « Zentralverband Deutscher Textilarbeiter » de Krefeld, ont annoncé leur participation éventuelle, tandis que les Chambres de commerce des soies, et avant tout la Chambre centrale de Krefeld, se sont tenues à l'écart : celle-ci n'aurait pourtant pas encore dit son dernier mot.

En Autriche, le « Verband oesterreichischer Seiden industrieller » et les Chambres de commerce d'Autriche et de Hongrie ont donné leur adhésion. Les Chambres de commerce italiennes, celle de Lyon, les sociétés de l'Industrie de la soie anglaises et suisses, les établissements de conditionnement, et les sociétés d'élevage pour la soie de ces pays participeront au Congrès, qui ne peut manquer d'être très animé, car la question de la charge des soies présente le plus vif intérêt pour l'industrie de la soie en Europe, non seulement au point de vue technique, mais encore au point de vue commercial.

On sait qu'à l'heure actuelle la charge pour les soies noires ou de couleur semble une chose dont on ne peut se passer, pour augmenter le brillant et améliorer le toucher de la fibre; on sait que particulièrement pour les soies teintes la charge au silico-phosphate de zinc ne saurait être évitée. Mais les qualités d'aspect et de bon marché sont chèrement acquises aux dépens de la bonne renommée que possédait la soie, comme fibre textile.

Aussi l'industrie elle-même de la soie a-t-elle, à diverses reprises, cherché à limiter les inconvénients de la charge. On voit pourtant Charles Ier d'Angleterre retirer un édit lancé en 1638, destiné à empêcher les fraudes dans la teinture de la soie, après quelques années d'application, et permettre de charger à la gomme les gros taffetas, les atlas à dessins, les rubans minces, en noir ou en couleurs. Le chimiste français Macquer, qui a indiqué au XVIIIe siècle les premières méthodes de charge de la soie, basées sur l'emploi déjà perfectionné du sumac, de la noix de galle, ainsi que de l'antimoine, du sulfate de cuivre, de la litharge, du sulfure d'arsenic, considère les charges de 20 % du poids de la soie comme déjà élevées, tandis qu'aujourd'hui de telles charges sont considérées comme très basses.

Au commencement de 1896, la « Zurcherische Seiden industrie gesellschaft » envoyait à la Chambre de commerce de Krefeld une note sur les charges élevées employées dans la teinture en couleurs des tissus de soie, et demandait un échange de vues à ce sujet. A Krefeld, la proposition suisse fut adoptée avec énergie, et en même temps les teinturiers en soie de Krefeld, dans un mémoire détaillé aux Chambres de commerce, déclaraient qu'il n'était pas possible au teinturier de donner une garantie, dans le cas des fortes charges. En même temps la motion était faite de voir se faire un travail scientifique sur la question de la charge, au point de vue d'une solidité plus grande de la soie. Sans attendre le résultat de ces recherches scientifiques, il fut établi dans plusieurs réunions des Chambres de commerce qu'on devait considérer comme nuisible, dans la plupart des cas, une charge au silico-phosphate dépassant 50 à 60 %.

La Chambre de commerce de Krefeld pouvait bientôt annoncer à Zurich, que la majorité des teinturiers de la région de Krefeld s'engageaient à ne pas dépasser ces limites, si les teinturiers suisses ne continuaient pas à charger à 100 %. Le projet définitif de Krefeld maintenait les charges pour les titres les plus élevés d'organsin et de trame et fixait les limites maxima ci-dessus pour la trame. Bien que ce fussent les Suisses, qui avaient adopté au commencement de 1892 le dangereux procédé au silico-phosphate, tandis que Krefeld n'avait commencé à l'employer qu'à la fin de la même année, les négociations entre fabricants et teinturiers de de Zurich traînèrent en longueur, surtout à cause d'importantes différences d'appréciation sur la question de garantie. A Krefeld, au contraire, dès la fin de février, se concluait entre les tisseurs et les teinturiers, sur les bases indiquées plus haut, un arrangement qui devait entrer en vigueur, aussitôt qu'un pareil accord se serait conclu à Zurich, ce qui arriva au commencement de mars. Pour les soies cuites en couleur la limite maxima de charge fut fixée à 60-80 % pour la trame et 20-30 % pour l'organsin. Cette limite supérieure provoqua d'abord à Krefeld d'autant plus d'étonnement, que dans une brochure du professeur suisse Gnehm et de la teinture A. Weidmann et Cie, il était déclaré que les charges au-dessus de 60 % n'étaient pas à recommander pour tissus. Cependant on reconnaissait à Krefeld que la convention de Zurich représentait un progrès, et les teintures et tissage de soie suisses ayant déclaré définitif le contrat signé le 1er avril 1897, Krefeld y adhéra le 26 du même mois, en adoptant en particulier la limite supérieure de 60-80 %.

Des conventions furent ensuite passées relati-

vement aux amendes, montant à dix fois le prix de la teinture. Krefeld renforça la pénalité, en fixant l'amende minima à 1 000 marks, puis les teinturiers et fabricants encoururent une amende éventuelle d'après le paragraphe 7 du contrat de Krefeld, tandis que le paragraphe 7 de celui de Zurich ne l'appliquait qu'aux fabricants. Le contrat de Krefeld comportait un adoucissement (§ 8), en reconnaissant la possibilité de dépasser sans but dolosif les limites de la charge. La caution déposée pour garantir le paiement des amendes l'était à Krefeld sous forme de papier, et à Zurich, en espèces, variant de 5 000 à 20 000 francs. Enfin la Chambre de commerce de Krefeld établit un contrôleur : à Zurich il y eut un bureau de contrôle, comprenant une personne de confiance pour les teinturiers et les fabricants et le directeur de la Condition de Zurich. A ce bureau de contrôle correspond évidemment le tribunal d'arbitrage établi par le paragraphe 9 de la convention de Krefeld et composé de cinq personnes sous la présidence du président de la Chambre de commerce. Enfin la convention entre la Suisse et l'Allemagne était valable pour un an, avec dénonciation réciproque d'une année, après la première année écoulée.

La convention fut résiliée déjà par Krefeld à la fin de 1899 ; une plus longue existence était réservée à celle de Zurich. Sa valeur fut reconnue par un renouvellement du traité, le 1er mars 1901, qui resta en vigueur jusqu'au 31 décembre 1904.

C'est avec raison que l'association des teinturiers en soie de Zurich déclare, à propos de l'abandon du contrat de sept années, que « l'emploi des fortes charges, avec leurs avantages séduisants mais trompeurs, se généralisera de nouveau ». C'est avec raison qu'elle ajoute que, « si la majorité des fabricants veulent se résoudre de nouveau à adopter les fortes charges, la teinture doit toujours de plus en plus démontrer qu'elles constituent un grand risque.... Le teinturier, comme le façonnier, ne peut que déclarer que son travail sera exécuté avec le plus de soin possible, mais ce serait témérité que d'engager sa garantie avec tous les dangers connus et inconnus, qui menacent l'emploi de la soie chargée ». Enfin dans une circulaire du 31 mars de cette année on lit : « La tendance à introduire des charges toujours plus fortes, et la contrainte souvent exercée de ce fait sur le teinturier sont inadmissibles. En particulier, le procédé est condamnable, qui consiste à faire supporter au teinturier, malgré sa résistance à donner des garanties, le risque qu'entraînent les fortes charges demandées par les fabricants. Le refus de garanties pour les dangers de la charge de la part des teinturiers doit constituer un palliatif sérieux contre le retour des fortes charges et des inconvénients qui menaçaient toute l'industrie de la soie avant 1897 ».

La question de garantie est certainement celle qui prime toutes les autres. Des vendeurs peu consciencieux donneront des garanties pour des soies bon marché : les cartes d'échantillons d'une grande maison de soie qui annonce que sa marchandise ne renferme pas de charge, n'en contiendront sur douze que cinq qui ne soient pas chargés. On comprend ce qui arrive avec les moyens et les petits détaillants. Il existe mille ruses pour masquer les défauts de solidité des soies chargées pendant le magasinage, même soigneux, et surtout au porter. Ce n'est pas surtout au fabricant, qui devrait encourir les dernières responsabilités, mais au teinturier qu'on demande d'absurdes indemnités.

Le nettoyage chimique est aussi souvent mis en cause. Des soies fortement chargées montrent leur infériorité pour les profanes non seulement au porter, mais encore quand on les soumet à un traitement extraordinaire comme le nettoyage ou la teinture en chiffons : d'où des demandes de dommages et intérêts. Aussi la Chambre syndicale de la teinture et du nettoyage à Paris a-t-elle cru devoir publier un avis à la clientèle, ainsi conçu : « La Chambre syndicale croit devoir appeler l'attention des dames sur la qualité des soies répandues dans le commerce ; beaucoup sont apprêtées avec des sels métalliques ou d'autres matières, qui donnent du poids et une apparence flatteuse, mais affaiblissent et souvent altèrent la fibre, qui en est imprégnée : elles ne pourraient subir un nouveau traitement, nettoyage ou teinture, sans être endommagées. Dans ces conditions, la Chambre syndicale pense qu'il est de son devoir, en prévenant la clientèle, de l'engager à se montrer difficile dans le choix des étoffes dont elle veut obtenir un bon usage, estimant d'ailleurs que le teinturier ne saurait être responsable d'accidents qu'il ne peut pas toujours prévoir. »

Le procès-verbal de la séance du 10 janvier 1898 de ladite Chambre syndicale renferme un intéressant document sur un procès en dommages et intérêts intenté à un teinturier, qui avait teint en noir une robe de satin blanc, que cette opération aurait complètement abîmée. Il fut prouvé que ce n'était pas la teinture, mais bien la forte charge de la soie, qui était cause de l'accident. Aussi pour éviter de semblables procès, les premières maisons allemandes de nettoyage chimique ont-elles récemment pris le parti douteux de délivrer une garantie pour le nettoyage et la teinture des soies, en exprimant, il est vrai, le regret d'être contraintes à une semblable mesure, qui n'est pas conforme aux principes du travail industriel, ni aux intérêts bien entendus du public.

La question de la charge ainsi exposée, l'auteur se demande :

1° Y aura-t-il quelque chose ?

2° Qu'y aura-t-il ?

On peut évidemment répondre par l'affirmative sur le premier point : la solution du second point est plus difficile. L'auteur conclut que la liberté seule peut permettre à l'industrie de vivre. Mais, par contre, il faut que le public soit mis au courant de la production, du prix et de la qualité des soies. Alors, plus de restriction pour la charge, mais uniquement la protection des soies non chargées contre les tromperies voulues ou non.

Il y aurait deux manières d'arriver à ce résultat : appliquer la marque de la raison sociale au moins sur les bonnes qualités de marchandises, mais étant donné le caractère international de l'industrie des soies, ce procédé présenterait des inconvénients.

Au lieu d'un nombre infini d'articles des diverses maisons, on n'en aurait que deux : 1° les soies non chargées ; 2° les soies chargées.

Entre ces deux extrêmes, on pourrait admettre toute une série de qualités et de prix intermédiaires. Dans ce cas, deux moyens de contrôle existeraient : tout d'abord un timbrage des soies non chargées. On a objecté à ce procédé qu'il n'était pas pratique pour le petit détaillant, car le contrôle de fabrication et l'établissement de conditionnement ne pourraient pas appliquer à temps le nombre de timbres nécessité par la vente en coupons des pièces.

Un contrôle plus efficace consisterait à tisser en bordure une marque distinctive, qui serait reconnue

et garantie par les États où se pratique l'industrie de la soie.

Un grosse difficulté réside dans l'exécution du contrôle au sortir de la fabrique, car il faudrait presque un chimiste, contrôleur officiel, attaché à chacune de celles qui ne sont pas au siège d'un établissement de conditionnement.

D'autre part, un certain nombre d'articles, comme les rubans, ne sont pas contrôlables, d'où une simplification dans l'application.

Les difficultés pratiques du plan exposé, surtout en ce qui concerne le côté international, ne sauraient être dissimulés. Avant tout, il faut que le Congrès de Turin obtienne l'adhésion de tous les pays, où se pratique l'industrie de la soie.

Faire abstraction, comme dans la convention suisse-allemande, de la France et de l'Italie, de l'Amérique et de l'Autriche, ce serait remettre tout en question.

* *

CONGRÈS INTERNATIONAL DE TURIN

Les deux principales questions dont le congrès s'est occupé dans les journées des 4, 5 et 6 septembre sont la charge des soies et la soie artificielle.

Relativement à la première, après une longue discussion, les deux résolutions suivantes ont été adoptées à l'unanimité.

1° La conférence, tout en reconnaissant qu'avec les exigences actuelles du commerce, il serait impossible de renoncer à la fabrication des tissus de soie chargée, est de l'avis qu'il faut mettre le consommateur à même de reconnaître les tissus de soie pure ou de juger si l'étoffe qui lui est présentée offre des garanties de solidité.

Elle est également de l'avis, que si la charge végétale n'est pas nuisible à la solidité du tissu, la charge métallique, telle qu'elle est appliquée aujourd'hui, par contre est dangereuse, et qu'il faut absolument l'éloigner des excès d'une telle charge.

Une commission internationale, composée des délégués des associations et institutions qui ont adhéré à la conférence de Turin et de celles qui pourront accepter ses conclusions, aura le mandat d'étudier les moyens aptes à mettre en pratique les principes ci-dessus énoncés.

Cette commission formulera ses conclusions dans un délai de trois mois et prendra les mesures nécessaires pour leur exécution, avec le concours des institutions susnommées. La conférence dès à présent engage les mêmes institutions à la plus grande publicité de ses délibérations.

2° La commission votée par la conférence de Turin est aussi chargée d'approfondir les questions de responsabilité pour en faire l'objet de discussion à une nouvelle conférence internationale qui sera tenue à Cône pendant l'été 1906. La conférence de Turin forme le vœu que de nouvelles réunions soient appelées à discuter aussi les usages en vigueur dans chaque pays et se rapportant au commerce des soieries, afin qu'on puisse, autant que possible, les unifier.

Quant à la question de la soie artificielle, elle donna lieu à un exposé dont voici le résumé.

La production totale de la soie artificielle durant l'année 1904 a été de 1.[illegible] kil. tandis que pour 1905 on peut déjà compter sur 2 à 2.5 millions de kil. Pour ce qui concerne la concurrence à la soie naturelle, c'est tout d'abord une question de prix, mais il est certain que la soie artificielle a conquis une place importante dans l'industrie de la passementerie, des dentelles, de la broderie, etc. On l'emploie pour remplacer les poils d'animaux dans la fabrication des chapeaux et des brosses, elle sert aussi pour faire les manchons de bec Auer et les fils pour lampes électriques à incandescence.

Pour les tissus l'emploi de la soie artificielle est actuellement limité, à cause de son manque de solidité, de souplesse, etc... mais il n'est pas admissible qu'un jour la chimie n'arrive à écarter ces défauts. Néanmoins la soie artificielle ne diminuera pas l'écoulement de la vraie soie et le favorisera au contraire. Il ne faut pas songer à faire intervenir les États pour lutter contre cette nouvelle et gênante concurrence. Ceux qui, comme l'Allemagne et les États-Unis, ne sont pas producteurs de soie, ne se laisseraient pas engager dans cette voie. Les mesures d'initiative privée pour la protection de l'industrie de la soie consisteraient dans l'extension de la culture du mûrier, l'amélioration de la production de la soie, en qualité et quantité, et la formation d'ouvriers plus habiles; les mesures des États porteraient sur l'abaissement des droits de douane et des tarifs de transport des soies, des cocons et du charbon et sur le relèvement des droits de douane, à l'entrée et à la sortie, pour les déchets de soie.

R.

PRODUITS CHIMIQUES

ACÉTATES DE CELLULOSE (Sur les), par M. C. HAEUSSERMANN (*Chem. Zeit.*, 1905, p. 657).

Le pentacétate de cellulose est dissous dans l'acide nitrique concentré et se précipite par l'addition d'eau. Les dérivés acétylés de l'hydrocellulose se comportent autrement : traités par l'acide nitrique de densité 1.52, ils donnent naissance à un liquide visqueux, trouble, qui dépose, au bout de 15 jours, en devenant mince. L'eau en sépare de volumineux flocons qui, purifiés et analysés, montrent une teneur en azote d'environ 11.5 % et semblent, d'après certaines réactions, constituer un éther nitrique.

Le corps dénitrifié par un sulfhydrate, se transforme en une poudre blanche, rappelant la gomme arabique. L'hydrocellulose ainsi obtenue se dissout facilement dans la soude caustique à 1 %, d'où elle est précipitée par les acides, les sels, l'alcool, etc. Elle est insoluble dans l'ammoniaque, mais se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique concentré, l'eau la précipite de cette dissolution si celle-ci n'a pas été chauffée, on la laisse au repos un certain temps.

D'après les résultats d'une analyse élémentaire, le produit doit être identique avec l'acidycellulose de Blumcke et Wolffenstein, car la solution alcaline de la cellulose obtenue avec l'acétate ou le nitrate ne réduit pas la liqueur de Fehling, propriété que l'acidycellulose ne possède pas non plus. Il y a là, soit une hydrocellulose spéciale, soit une hydrocellulose renfermant de l'acidycellulose. La Compagnie des Farbenfabriken F. Bayer se comporte d'une manière analogue.

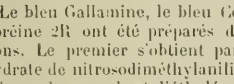
R.

MATIÈRES COLORANTES

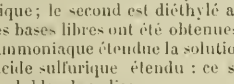
OXAZONES (Sur les), par MM. R. **GNEHM** et L. **BAUER** (*Jour. f. prakt. Chemie*, 1905, p. 249).

Le bleu Gallamine, le bleu Célestine B et le bleu Coréine 2R ont été préparés dans diverses conditions. Le premier s'obtient par l'action du chlorhydrate de nitrosodiméthylaniline sur l'acide gallamique; le second est diéthylé au lieu de diméthylé. Les bases libres ont été obtenues en versant dans de l'ammoniaque étendue la solution des colorants dans l'acide sulfurique étendu : ce sont des corps bleus, insolubles dans l'eau.

La formule suivante cadre bien avec les résultats de l'analyse :

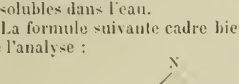


Mais les auteurs préfèrent donner aux bases la constitution d'un anhydride, à cause de leur manière de se comporter avec les chlorures arylsulfoniques.



L'éther benzène sulfonique des bases du bleu Gallamine et du bleu Célestine B, et les éthers benzène, *o*.-toluène et *p*.-toluène sulfoniques de la base du Prune (éther méthylique de la Gallocyanine) furent préparés, et il fut constaté que les bases ne réagissent qu'avec une seule molécule de chlorure arylsulfonique, et que, par conséquent, les colorants de la gallocyanine ne renferment qu'un seul groupe hydroxyle.

L'éther benzène sulfonique du bleu Gallamine est insoluble dans les alcalis étendus. Sa constitution est représentée par la formule :



Les éthers arylsulfoniques de la base du Prune ont une constitution semblable, mais à la place du groupe NH^2 de la formule précédente ils renferment un groupe méthoxyle. Le Prune par suite donne un dérivé triacétylé, quand on le chauffe avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de soude fondu, tandis que les éthers arylsulfoniques de la base du Prune ne donnent que des dérivés diacétylés.

Le Prune et ses éthers arylsulfoniques acétylés en présence d'un réducteur donnent les dérivés acétylés du leuco dérivé du Prune : il se forme un dérivé diacétylé du leuco dérivé du Prune et des dérivés monoacétylés de ses éthers arylsulfoniques. Ces corps ne se transforment pas en composés triacétylés quand on les traite à l'ébullition par l'anhydride acétique et l'acétate de soude. D'ailleurs les corps de chaque série s'hydrolysent différemment sous l'action de l'acide chlorhydrique. Le dérivé triacétylé du Prune donne à l'hydrolyse un produit qui peut revenir à l'état de dérivé triacétylé avec l'anhydride acétique et l'acétate de soude, mais qui n'est pas identique au premier et ne se transforme pas en chlorhydrate du Prune. Le dérivé diacétylé du leuco dérivé du Prune est rapidement converti par l'hydrolyse à l'état de chlorhydrate correspondant, puis en Prune si on l'oxyde par l'eau oxygénée. Le dérivé triacétylé du Prune cristallise en aiguilles jaune citron : il est insoluble dans l'eau, mais soluble avec une couleur verdâtre dans la soude alcoolique. Le dérivé diacétylé du leuco dérivé du Prune se présente sous forme d'aiguilles jaunes : il est insoluble dans l'eau. Les deux corps se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une nuance bleu verdâtre. R.

NOIR D'ANILINE (Sur la constitution du), par M. **RAYMOND VIDAL** (*Zeits. Farben u. Textil-Ind.*, 1905, p. 458).

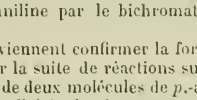
L'auteur a condensé parties égales de *p*.-phénylènediamine et d'hydroquinone en milieu alcoolique ou phénolique, en présence de tournure de zinc, à 180° au réfrigérant ascendant, ou en tube scellé, et a obtenu ainsi presque exclusivement de la *p*.-amino-oxydiphénylamine. En prolongeant la réaction, il se forme des produits de condensation de ce corps, et en particulier la leucobase de l'éméraldine et de l'azuline.

Ces deux derniers qui se forment par oxydation à l'air de leurs leucobases, l'éméraldine en milieu acide et l'azuline en milieu alcalin, sont transformés en noir d'aniline par le bichromate de potasse et un acide.

Ces faits viennent confirmer la formation de noir d'aniline par la suite de réactions suivantes : 1° anhydrisation de deux molécules de *p*.-aminophénol en *p*.-amino-oxydiphénylamine ; 2° anhydrisation de deux molécules de *p*.-amino-oxydiphénylamine en éméraldine ; 3° anhydrisation interne de l'éméraldine en noir d'aniline.

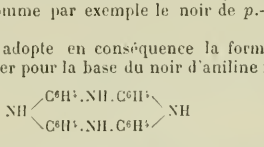
La marche des réactions est la même dans la formation des colorants au soufre *p*.-aminohydroxylés, comme par exemple le noir de *p*.-aminophénol.

L'auteur adopte en conséquence la formule de Goppelsrœder pour la base du noir d'aniline :



DIAZOPHÉNOL (Sur le) et la constitution des dérivés aromatiques azo et diazo, par M. **RAYMOND VIDAL** (*Zeits. Farben u. Textil-Ind.*, 1905, p. 481).

Le corps considéré comme le diazophénol est un composé stable, en comparaison avec les dérivés diazoïques. Cette stabilité provient d'une tautomérie :



Par suite d'une transposition moléculaire la structure asymétrique du diazoïque est transformée en structure quinoïde symétrique. Les deux sortes de corps, à fonction hydrazinique, et à fonction diazoïque, sont également susceptibles de se combiner aux phénols et autres composés aromatiques pour donner des corps azoïques. Dans le premier cas la structure quinoïde se trouve dans le noyau renfermant la liaison hydrazinique et dans le second cas cette structure se rencontre dans le noyau combiné au diazoïque, où se produit à la copulation.

Ces faits montrent la présence de la fonction hydrazinique dans les composés azoïques et l'existence de la structure quinoïde dans un de leurs noyaux, ainsi que celle de deux classes de composés tautomères, quand on fait agir l'acide nitreux sur les amines aromatiques.

La première classe comprend les diazoïques instables, à structure asymétrique : ils proviennent des amines simples, incapables de prendre la structure quinoïde et qui passent à l'état d'hydrazines par la copulation avec un phénol ou la réduction par les sulfites.

La deuxième classe comprend les dérivés hydrazinïques stables de structure symétrique : ils proviennent par une transposition quinoïde des dérivés diazoïques instables des amines parasubstituées (oxy, sulfo, etc.).

La série des azoïques montre donc aussi les phénomènes de transposition quinoïde, qu'on a observés avec les composés aromatiques oxyaminés et oxynitrosés.

ACIDES DIBROMO ET DICHLOROMALÉIQUES (Transformation en indigo des) par MM. **A. SALMONY** et **H. SIMONIS** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 2580).

On obtient les acides dibromo et dichloromaléiques, avec le rendement théorique, en oxydant avec l'acide nitrique fumant les acides mucobromique et mucochlorique, $Cl\,CHO\,C = C(COOHCl)$. On mélange par exemple 50 gr. d'acide mucobromique avec 50 c.c. d'acide nitrique fumant ($d = 1,52$) et on laisse au contact quelques jours. L'acide dibromomaléique cristallise, puis est filtré et séché dans le vide.

En chauffant l'éther diméthylique de l'acide dibromomaléique avec de l'aniline au bain-marie, on obtient l'éther diméthylique de l'acide dianilidomaléique :

$$\begin{array}{c} C^6H^5NH.C.COOCH^3 \\ \| \\ C^6H^5NH.C.COOCH^3 \end{array}$$

en cristaux jaunâtres facilement solubles dans le chloroforme et l'acétone.

En chauffant à feu nu 0 gr. 5 de ce corps avec 5 gr. 2 de potasse caustique solide et versant ensuite dans l'eau glacée, on constate une coloration bleue due à la formation d'indigo : elle augmente en faisant passer un courant d'air dans le liquide, mais le rendement est très faible. En chauffant simplement à 320°, il ne se forma pas d'indigo. On obtint de meilleurs résultats en remplaçant en partie la potasse par de l'amidure de sodium. R.

COLORANTS AZOÏQUES (Méthode générale pour déterminer la constitution des), par M. **O. SCHMIDT** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 3201).

Les colorants azoïques sont décomposés, d'après l'auteur, par l'acide nitrique fort, en donnant généralement d'un côté le diazoïque correspondant et d'autre part le dérivé nitré du second composant.

La réaction donne ainsi un moyen de déterminer la constitution des colorants azoïques, et un nouveau mode de formation des diazoïques. Elle s'exécute, en introduisant la couleur azoïque dans 15 à 20 parties de son poids d'acide nitrique fumant, à la température ordinaire, et en refroidissant avec de la glace. Il y a décoloration du colorant, et, après 10 minutes environ, on verse le mélange sur la glace.

Les cas suivants peuvent se présenter : 1° le diazoïque et le corps nitré sont tous les deux insolubles dans l'eau. On filtre et sépare le dérivé nitré au moyen d'un dissolvant organique ; 2° le diazoïque et le corps nitré sont solubles dans l'eau. Le dérivé nitré est extrait avec un dissolvant organique, avant ou après précipitation du diazoïque à l'état de colorant azoïque insoluble ; 3° l'un des corps est soluble et l'autre non : on les sépare par filtration ; 4° dans les cas de composés polyazoïques, il peut se produire plusieurs diazoïques et plusieurs dérivés nitrés différents : chaque cas demande un procédé de séparation spécial.

Les colorants azoïques contenant des groupes OH ou NH^2, sont alkylés avant le traitement, car sans cela l'acide nitrique oxyderait le phénol et diazoterait l'amine primaire.

En résumé : 1° les colorants azoïques renfermant des groupes auxochromes amino ou hydroxyle ou alkoxy en *para* par rapport au groupe azo, sont scindés en leurs éléments par l'acide nitrique fumant. — 2° Si les groupes auxochromes sont en *ortho* la décomposition ne se fait bien qu'avec les colorants du β-naphtol, tandis qu'avec ceux du *p.*-crésol la réaction est incomplète. — 3° Si les groupes auxochromes sont en *meta*, la réaction ne se produit pas, ou seulement dans des limites restreintes. — 4° Certains azoïques comme l'azobenzène et le *p.*-azotoluène ne sont pas convertis en diazoïques ou ne le sont qu'en faible quantité. — 5° En décomposant les colorants azoïques par l'acide nitrique fumant, le dérivé aminé alkylé ou le dérivé alkoxy passe à l'état de dérivé nitré : l'autre partie de la molécule est transformée en diazoïque. — 6° Les composés azoxy renfermant un groupe NH^2 en *para* par rapport au groupe azoxy sont aussi décomposés par l'acide nitrique fumant, en donnant naissance à des composés diazoïques.

Les réactions 1° et 6° sont aussi produites par l'acide chromique ou l'acide permanganique, dissous dans l'acide acétique glacial.

Dans le cas des corps azoïques l'action semble être d'abord une oxydation et transformation en azoxy correspondant, qui se scinde grâce au remplacement du groupe azoxy par le groupe nitro. R.

SELS DE ROSANILINE (Constitution des), par M. **HORACIO DAMIANOVICH** (1).

Ce travail est une critique des formules proposées MM. E. et O. Fischer, Nietzki et Schmidlin, et un plaidoyer en faveur de la formule de M. Rosenstiehl. L'auteur n'apporte aucun fait expérimental nouveau à l'appui de sa manière de voir. Nous donnerons ses conclusions :

1° Dans les métamorphoses des sels de rosaniline, la double liaison hypothétique admise *a priori* pour l'azote, par Fischer-Schmidlin, ne facilite pas leur interprétation, parce qu'il est nécessaire de supposer qu'ils disparaissent au moment même de l'action chimique ; de plus, comme le dit justement Rosenstiehl, c'est commettre une faute de logique évidente, que d'adopter pour la base une constitution distincte de celle admise pour le sel ;

2° L'existence de l'heptachlorhydrate nécessaire pour expliquer la fixation de 4HCl dans le sel triacide peut être mise en doute, puisque Schmidlin lui-

(1) *Constitucion de las sales de rosanilina. Discusion de la formula propuesta*, par Julio Schmidlin. 1905. Buenos-Aires.

même se voit obligé de l'admettre *a priori* sans autre démonstration, pour soutenir sa modification à la formule de Fischer-Nietzki et son opposition à celle de Rosenstiehl;

3° L'absorption de $4H^2O$ et de $4NH^3$, dont le résultat immédiat est la décoloration de la fuchsine, n'explique pas que ces molécules viennent à former partie constitutive de l'édifice moléculaire de cette dernière; elles peuvent déterminer la formation des combinaisons dites *moléculaires*, analogues à celles que forme $ZnCl^2$ avec NH^3, sauf que ce dernier groupe fonctionnel se fixe atomiquement par ses valences;

4° En admettant l'existence de quatre doubles liaisons aliphatiques facilement dédoublables et saturées par huit éléments monovalents, nous nous voyons obligés à concevoir également par hydrogénation de la fuchsine, une leucaniline $C^{19}H^{27}N^3$, tandis que sa véritable formule est $C^{19}H^{19}N^3$.

Conséquemment, l'auteur conclut que la formule de Schmidlin se trouve dans des conditions plus désavantageuses encore que celle de Fischer, car, outre qu'elle complique l'interprétation des réactions des sels de rosaniline, on se voit obligé, si on l'adopte, à admettre l'existence de corps qui se trouvent en contradiction avec des chiffres donnés par l'analyse élémentaire et l'opinion générale des chimistes qui se sont occupés de ces corps.

En raison de ces considérations et des notables travaux de Rosenstiehl, appuyés par ceux de Prud'homme, Haller et Muller, Seyewetz et de l'opinion autorisée de Béhal et Lefèvre, l'auteur estime que la formule de Rosenstiehl est celle qui, jusqu'à présent, explique le plus grand nombre de faits et de la manière la plus simple. R.

COLORANTS AZOIQUES dérivés de la AR-tétrahydro-α-naphtylamine, par MM. **G.-T. MORGAN** et **F.-E. RICHARDS** (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1905, p. 652).

I. — Dérivés azo et disazo de la ar-tétrahydro-α-naphtylamine.

1° *ar-tétrahydro-α-naphtylamine-azobenzène sulfonique* ($NH^2.C^{10}H^{10}.N^2.C^6H^4.SO^3H$).

Le sel de sodium cristallise en écailles brun orange. En bain acide, la laine se teint en un orange, très différent du brun chocolat que donne le dérivé correspondant de l'α-naphtylamine $NH^2.C^{10}H^6.N^2.C^6H^4.SO^3H$.

2° *Colorant disazoïque avec l'acide chromotropique.*

L'acide azosulfonique précédent, en suspension dans l'acide chlorhydrique, traité par le nitrite de soude, donne un dérivé disazo, qui, mélangé avec une solution dans le carbonate de soude de l'acide chromotropique, donne un dérivé disazoïque, assez peu soluble dans l'eau et facilement précipitable par le sel marin. Sur bain acide, il teint la laine en nuances allant du violet rougeâtre au bleu violacé, tandis que le dérivé correspondant du naphtalène donne une nuance d'un bleu beaucoup plus intense.

3° *Colorants disazoïques avec le sel R et l'acide α-naphtol-4-sulfonique.*

Le composé disazoïque, provenant du sel R,

$SO^3Na.C^6H^4.N^2.C^{10}H^{10}.N^2.C^{10}H^5(OH)(SO^3Na)^2$

s'obtient par un procédé analogue au précédent, et teint la laine en nuances brun rougeâtre foncé.

L'autre colorant disazoïque donne sur laine, en bain acide, un rouge foncé.

Dans les deux cas, les dérivés du tétrahydronaphtalène donnent des nuances plus rouges et plus brillantes que les dérivés correspondants du naphtalène.

Les trois colorants disazoïques précédents ressemblent, pour leurs propriétés tinctoriales, aux composés disazoïques analogues de l'aminoazobenzène, ce qui montre évidemment le caractère benzénoïde de l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine.

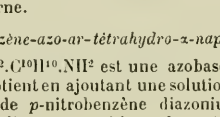
4° *Naphtalène-azo-ar-tétrahydro-α-naphtylamine.*

Ce corps $C^{10}H^7.N^2.C^{10}H^{10}.NH^2$ a été préparé en diazotant l'α-naphtylamine et combinant le disazoïque avec le tétrahydro-α-naphtylamine. Dissous dans l'acide sulfurique concentré, il donne une coloration violette, tandis que l'isomère donne une solution d'un violet terne.

5° p.-*nitrobenzène-azo-ar-tétrahydro-α-naphtylamine.*

$NO^2.C^6H^4.N^2.C^{10}H^{10}.NH^2$ est une azobase bien définie, qu'on obtient en ajoutant une solution acétique de chlorure de *p*-nitrobenzène diazonium à une solution alcoolique ou acétique de ar-tétrahydro-α-naphtylamine.

6° *Tétrahydro-α-naphtalène-azo-ar-tétrahydro-α-naphtylamine.*



On diazote la tétrahydrobase et condense le diazoïque avec une autre molécule de la base en solution acétique.

II. — Colorants substantifs polyazoïques dérivés de l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine.

Ces corps proviennent de la combinaison de diamines (benzidine, tolidine, dianisidine, etc.) tétrazotées, avec une ou deux molécules de la tétrahydrobase, les composés intermédiaires aminoazo étant ultérieurement diazotés et condensés avec les dérivés sulfonés de divers amines et phénols.

1° *Ditolyldisazo-ar-tétrahydro-α-naphtylamine.*

Ce corps

$$\begin{array}{l} C^7H^6.N^2.C^{10}H^{10}.NH^2 \\ | \\ C^7H^6.N^2.C^{10}H^{10}.NH^2 \end{array}$$

est un précipité brun insoluble. Diazoté et combiné à l'acide chromotropique, il donne une poudre noire, à éclat métallique, peu soluble dans l'eau en violet rouge et soluble dans l'acide sulfurique concentré en bleu intense, et teignant directement le coton en bleu grisâtre. Le colorant dérivé de l'acide α-naphtol-4-sulfonique teint le coton en nuance héliotrope.

2° Le composé diazo intermédiaire obtenu en combinant le dérivé tétrazoïque de la tolidine avec la quantité moléculaire correspondante de ar-tétrahydro-α-naphtylamine, diazoté à son tour et combiné avec l'acide chromotropique, donne un dérivé polyazoïque plus soluble, qui teint le coton non mordancé en bleu foncé. En remplaçant l'acide chromotropique par l'acide α-naphtol-4-sulfonique, on obtient un colorant, qui teint le coton en héliotrope rougeâtre.

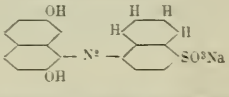
III. — Dérivés azoïques de l'acide ar-tétrahydro-α-naphtylamine-4-sulfonique.

1° L'acide sulfoné en question ressemble beaucoup à l'acide sulfanilique : diazoté et combiné avec le β-naphtol il donne, par précipitation au moyen du sel, un précipité rouge vif. Des essais de teinture comparatifs avec l'orange naphtol et le rouge solide ont montré que ce colorant ressemble comme propriétés tinctoriales au premier de ces deux colorants. Il teint la laine sur bain acide en nuances orange vives, un peu plus rouges que celles de l'orange naphtol, et entièrement différentes de celles du rouge solide.

2° *Diméthylaniline-azo-tétrahydro-naphtalène-4-sulfonate de sodium.*

Avec la diméthylaniline, poudre orange brunâtre teignant comme l'orange méthyle.

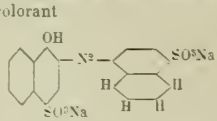
3° **2.7.** *Dihydroxynaphtalène-azotétrahydronaphtalène-4-sulfonate de sodium.*



Ce corps s'obtient avec le **2.7.**dihydroxynaphtalène : il teint la laine en brun rouge sur bain acide. Les nuances diffèrent considérablement de celles de la roxamine, analogue dérivé du naphtalène.

4° L'acide sulfoné donne avec l'acide chromotropique deux colorants, qu'on sépare au moyen du chlorure de potassium, et dont l'un teint la laine en rouge brun et l'autre en pourpre rougeâtre foncé.

5° L'acide sulfoné donne avec l'acide de Nevil et Winther, un colorant



qui teint la laine sur bain acide en nuances brunes ; il diffère du colorant naphtalénique correspondant, le rouge solide C.

IV. — Dérivés azoïques de la diméthyl-ar-tétrahydro-α-naphtylamine.

Cette base se prépare en chauffant sous pression à 170°-180° le chlorhydrate de la ar-tétrahydro-α-naphtylamine avec de l'alcool méthylique. Cette base tertiaire, contrairement à la diméthylaniline, n'a pas de tendance à se combiner avec la formaldéhyde et la benzaldéhyde, mais se combine aux diazoïques.

1° Elle se combine, par exemple, au diazoïque de la *p*-nitraniline en présence d'un excès d'acétate de sodium, et donne un corps qui cristallise dans l'alcool.

2° Elle se combine au diazoïque de l'acide sulfanilique. Le corps correspondant a été préparé avec la diméthyl-α-naphtylamine. Le premier donne sur laine un orange rougeâtre et le second un brun.

Conclusions.

1° L'ar-tétrahydro-α-naphtylamine conserve le caractère naphtalénique, et ressemble à l'α-naphtylamine, pour la production directe de composés amidoazoïques, qui se diazotent facilement et peuvent alors se combiner avec des amines ou des phénols sulfonés, pour donner des colorants polyazoïques.

2° Les colorants azoïques et disazoïques ainsi obtenus avec l'ar-tétrahydro-α-naphtylamine, son dérivé sulfoné et son dérivé diméthylé ont des propriétés tinctoriales très semblables à celles des corps analogues de la série benzénique, et diffèrent notablement à ce point de vue des composés correspondants, dans lesquels le résidu naphtalénique est substitué par le complexe tétrahydro-naphtalénique.

R.

INDIGO BENGALE (Sur l' (*Dyer and Calico Printer*, 1905, n° 287, p. 82).

Les principaux résultats publiés des recherches faites dans les laboratoires au Bengale sont les suivants :

1° MM. Bloxam et Finlow sont arrivés à trouver un procédé par lequel on peut préparer du premier coup, rapidement et en quantité, de l'indigotine pure, en partant de l'indigo brut. Le rendement n'a pas été encore établi exactement, mais d'après le rapport il serait suffisant pour justifier son application industrielle : en tous cas il facilitera l'emploi et le contrôle de divers procédés d'analyse.

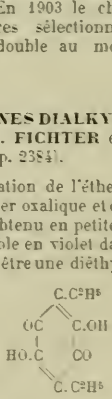
2° Les matières colorantes rouges de l'indigo naturel ont été soumises à des analyses répétées. Il a été constaté que certaines d'entre elles se retrouvent dans l'indigo artificiel, mais on serait porté à croire qu'ils ont eu affaire à un corps différent de celui qui a été décrit antérieurement comme de l'indirubine.

3° M. Leake a entrepris une série de recherches, dont la plus importante, comme résultat, a conduit à obtenir par sélection une variété de plante donnant un plus fort rendement en indigo que ceux obtenus jusqu'alors. En 1903 le champ d'expériences, avec des semences sélectionnées, aurait donné un rendement double au moins du rendement ordinaire.

R.

DIOXYQUINONES DIALKYLÉES (Synthèses de), par MM. **Fr. FICHTER** et **A. WILLMANN** (*Berl. Ber.*, 1904, p. 2384).

Dans la préparation de l'éther éthyloxalacétique au moyen de l'éther oxalique et de l'éther butyrique, les auteurs ont obtenu en petite quantité un corps rouge jaune, soluble en violet dans les alcalis, qui a été reconnu pour être une diéthyle-oxyquinone :

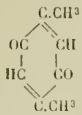


Ce corps se laisse acétyler et benzoyler : par réduction, il donne un corps qui passe facilement par oxydation à l'état de quinone. En réduisant et acétylant à la fois, on obtient le tétracétate du diéthyl tétraoxybenzène.

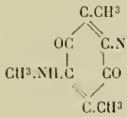
La diethyldioxyquinone teint les mordants de chrome et de fer en olives foncés.

Les éthers propionique et isovalérianique avec l'éther oxalique ont donné de même la diméthyl et la diisopropyldioxyquinone, dont la première teint moins bien et la seconde mieux les mordants de chrome et de fer que le dérivé diéthylé.

Le composé diméthylé a été aussi obtenu en conduisant la *p.*-xyloquinone



avec la méthylamine en diméthylaminoxyloquinone



et faisant bouillir celle-ci avec de l'acide sulfurique étendu.

R

NAPHTAZINES (Nouvelle synthèse de), avec les corps *o.*-aminoazoïques, par MM. **F. ULLMANN** et **J.-S. ANKERSMIT** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 1811).

Il se forme des naphtazines, avec élimination d'eau et d'aniline, quand on chauffe les corps *o*-aminoazoïques avec le β-naphtol ou ses dérivés hydroxy.

Avec la chrysoïdine, on a :

$$C^{10}H^7.OH + C^6H^3(NH^2)^2.N^2C^6H^5 = C^{10}H^6 \left\langle \begin{matrix} N \\ \cdot \\ N \end{matrix} \right\rangle C^6H^3(NH^2)^2 + H^2O + C^6H^5.NH^2$$

Les dérivés dihydroxy du naphtalène, 2.7 et 2.3 réagissent plus énergiquement que le β-naphtol. On peut remplacer la chrysoïdine par la benzènazotoluylènediamine, l'*o*-aminoazotolène ou la benzènazo-β-naphtylamine.

La réaction s'opère entre 150 et 250°. Les produits sont jaunes et leurs solutions ont une fluorescence verte ou bleue.

R.

TEINTURE

SOIE CHARGÉE (Formation de taches rougeâtres sur la), par **M. O. MEISTER** (*Chem. Zeit.*, 1905, n° 39).

Depuis que la méthode de charge de la soie au silicophosphate d'étain est devenue générale, on a eu à constater souvent la formation de taches rougeâtres sur les tissus de soie. Les taches ont été parfois remarquées seulement après que les pièces avaient eu un magasinage de plusieurs mois, et comme la soie se trouvait en même temps affaiblie, il s'en est suivi des pertes énormes pour l'industrie de la soie, principalement de 1898 à 1902.

Cet accident a donné naissance à de nombreuses interprétations, dont les plus satisfaisantes sont dues à Gnehm, Roth et Thomann, qui attribuent les taches à l'action de la sueur, et surtout à Sisley, qui a montré qu'un seul des éléments de la transpiration, le chlorure de sodium, avait une action nocive.

L'auteur a confirmé ces résultats et montré, en outre, que le chlorure de chaux peut amener rapidement le même effet. L'action est due probablement au chlore actif, mais comme celui-ci ne saurait être obtenu avec le sel marin qu'en présence de l'oxygène et d'un agent catalytique, l'auteur a songé au cuivre, dont il a constaté la présence, quoique en très faibles quantités. En France et en Italie, où la monnaie divisionnaire est de cuivre, les ouvriers ont souvent dans leur poche de cette monnaie ; de plus, l'emploi de la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre et chaux) contre le phylloxéra dans les vignobles est une cause du transport du cuivre. En Suisse, en Allemagne et en Belgique, la monnaie divisionnaire est en nickel.

Comme remède au mal, l'auteur a naturellement songé au sulfocyanure d'ammonium. Des essais faits en 1902 ont donné de bons résultats. La soie qui a été traitée par ce sel reste exempte de taches, même si on la met en contact avec des monnaies de cuivre, un temps indéfini. Le procédé est employé en Suisse, depuis 1902, dans une grande teinturerie de soie.

R

PARANITRANILINE (Sur la stabilité du diazoïque de la) par **M. C. SCHWALBE** (*Zeits. Farben u. Textil-Industrie*, 1905, p. 433).

D'importants travaux ont été faits sur la vitesse de décomposition des diazoïques et leurs auteurs ont cru pouvoir affirmer qu'elle n'est affectée ni par la concentration de la liqueur, ni par un excès d'acide, ni par la nature de l'acide. La marche du phénomène était suivie, en mesurant l'azote dégagé. Cette méthode ne peut donner d'indications sur la quantité de diazoïque non décomposé restant, tandis qu'au contraire, on peut s'en rendre facilement compte, en le dosant par le procédé de la copulation. Industriellement, ce n'est pas la quantité d'azote dégagé après un certain temps qui intéresse, mais bien la quantité du colorant azoïque qu'on peut espérer produire encore au bout de ce temps.

L'auteur a institué une série de recherches sur l'influence que peuvent avoir les conditions de la diazotation sur le diazoïque lui-même et en appliquant à cette diazotation les données fournies par les principales fabriques de matières colorantes allemandes.

Les procédés de diazotation se divisent en deux classes, ceux où l'on opère en solution concentrée et ceux où la réaction se fait en liqueur étendue. D'après les essais de l'auteur est il préférable, en général de diazoter en solution très étendue. Cela est nécessaire, si l'on introduit un mélange de paranitraniline et de nitrite dans l'acide chlorhydrique ou si l'on fait l'inverse. La diazotation en solution concentrée demande une division parfaite du chlorhydrate de la paranitraniline qui ne doit se présenter ni en gros cristaux ni en croûtes. C'est une idée courante qu'on a toujours affaire à du chlorhydrate de la paranitraniline finement divisée. C'est une erreur : si par la dilution il se sépare des particules jaunes, elles sont constituées par la base libre et non par son chlorhydrate. En les traitant par le chloroforme, l'anisol, etc., on obtient une solution jaune, d'où l'addition d'eau sépare de la p.-nitraniline : le chlorydrate est insoluble dans tous les dissolvants organiques.

Il est avantageux d'opérer en présence d'un certain excès d'acide chlorhydrique : dans les recettes publiées, la quantité d'acide varie de 2,5 mol. à 5,8 mol. Il est possible de réussir avec la quantité presque théorique d'acide, si l'on opère en solution très concentrée. Si un grand excès d'acide favorise la diazotation, il entraîne aussi l'inconvénient de nécessiter de grandes quantités d'acétate de soude, pour saturer l'acide minéral, en vue de la copulation du

diazoïque. On peut, il est vrai, employer la soude caustique dans ce but, mais la solution se conserve moins bien et ne donne pas d'aussi bons résultats.

Mais en évitant soigneusement tout excès d'acide nitreux libre, on peut augmenter considérablement la stabilité du diazoïque, en n'employant que 2,5 à 3 mol. d'acide.

La quantité de nitrite employé est d'une extrême importance. L'action de l'acide nitreux est très nuisible, mais d'autre part il est difficile d'employer justement la quantité théorique de nitrite, car le sel est hygrométrique. Il faut le conserver dans des tonneaux bien fermés et placés dans des pièces bien sèches et doser chaque partie au permanganate ou à l'acide sulfanilique. En opérant habilement on n'a pas de pertes de gaz nitreux : mais il peut s'en produire, si l'on opère en solution concentrée avec du nitrite solide. On pourra prendre un léger excès, environ 0,03 molécule. Mais le mieux sera toujours d'employer les diazoïques, vendus à l'état solide, et qui, à cause de leur préparation, sont ou devraient être exempts d'acide nitreux libre.

On croit généralement que la copulation du diazoïque de la *p.*-nitraniline ne peut se faire en présence d'acide minéral : c'est une erreur. Du β-naphtol, divisé suffisamment fin, se copule en solution acide : la copulation est rendue difficile, simplement par l'insolubilité du naphtol dans les acides. La saturation de l'acide minéral est donc de ce fait nécessaire ; d'autre part, si l'acide minéral n'est pas saturé, la couleur obtenue est très jaunâtre, inégale et pas solide au frottement. On n'est pas d'accord sur la limite à donner à cette saturation. Certains, non seulement, saturent l'acide minéral, mais transforment même le chlorure en acétate de diazo. Pour la teinture en uni, il suffirait de saturer l'acide minéral, pour obtenir de bons résultats.

Les difficultés que présenta dans les commencements la diazotation de la p.-nitraniline dans les teintureries, conduisirent les fabricants de couleurs à chercher des corps remplaçant les diazoïques. Le premier connu est le *rouge de nitrosamine*, préparé en traitant le diazoïque de la *p.*-nitraniline par la soude caustique : traité par un acide, il redonne le diazoïque. L'emploi des *rouge azophore* PN et *rouge nitrazol* C, venus plus tard, est encore plus simple. On les dissout et sépare de la dissolution le précipité surnageant par filtration ou décantation : mais ces corps se décomposent peu à peu, tandis que le rouge de nitrosamine se conserve presque indéfiniment. Les solutions de diazoïques préparées au moyen de ces produits particuliers, celles au moins qui proviennent de l'azophore et du nitrazol, sont bien supérieures au point de vue de la stabilité, au diazoïque préparé directement et même au rouge de nitrosamine. Cela tient encore à l'acide nitreux. On ajoute en effet à la pâte de nitrosamine un peu de nitrite pour faciliter sa transformation en diazoïque, en enlevant ce nitrite par lavages et décantations de la pâte de nitrosamine on obtient une solution de diazoïque aussi stable que celles des rouges azophore et nitrazol. L'emploi de ces corps est tout indiqué, à cause de leur stabilité, dans le cas de l'impression du rouge de *p.*-nitraniline.

Pour étudier comparativement la stabilité des solutions des diazoïques de la *p.*-nitraniline, il fallait partir d'une solution aussi exempte que possible d'éléments étrangers à ce point de vue, le rouge de nitrosamine purifié s'imposait, car on n'arrive à n'avoir plus qu'un peu de sel marin et d'acide chlorhydrique. Pour purifier la nitrosamine commerciale on commence par la passer à la presse. La masse pressée est triturée avec une solution saturée de sel marin, puis abandonnée à 20°-30°, quelques jours. Souvent, quand la pâte est fraîchement préparée, elle tend à se prendre en masse après coup, par suite probablement d'une hydratation. Pour éviter ce phénomène, on doit bien remuer la pâte pendant 24 heures, puis la laisser reposer quelque temps. Si l'on a préparé le rouge de nitrosamine à basse température, il se précipite à l'état de poudre noire brune, sableuse, qu'il faut laisser digérer ou remuer avec une solution tiède de sel marin, jusqu'à ce qu'on obtienne une pâte jaune homogène. Le rouge de nitrosamine purifié, exempt de nitrite, ne se transforme d'après la recette ordinaire, sous l'action de l'acide chlorhydrique, que lentement, en 2 ou 3 heures. Si l'on diminue fortement le volume et si on opère à 18°-20°, la transformation se fait en 3/4 d'heure environ. D'après la recette normale, il faut prendre pour 3 060 gr. de rouge de nitrosamine, 1 500 gr. d'eau et 1 150 gr. d'acide chlorhydrique à 20° B. ; l'auteur recommande les proportions de 8 900 gr. d'eau et 1 150 gr. d'acide chlorhydrique à 20° B. (3 %). La solution ainsi préparée se conserve extraordinairement bien, même à température passablement élevée ; conservée à l'obscurité à 0°, elle peut conserver son titre une semaine.

Pour l'évaluation du titre, la méthode de titrage avec le β-naphtol se recommande pour sa simplicité. On se sert d'un naphtol aussi pur que possible, blanc, sublimé, car le produit sublimé se dissout plus facilement. On en dissout 1,44 gr. avec un mélange de 2 c. c. de soude à 30-31 % et 10 c. c. d'eau, puis on étend à 2 lit. ou 2,5 lit. avec de l'eau à 30°-40°. Cette solution, acidifiée à l'acide acétique, ne précipite pas.

Pour que la matière colorante se sépare mieux, lors de la copulation, on ajoute à la solution 50 à 60 gr. d'acétate de soude.

Au moyen d'une burette, on laisse écouler, en remuant bien la solution de diazoïque dans la solution de β-naphtol, jusqu'à ce qu'une touche de celle-ci faite sur du papier à filtrer ne donne plus de couleur rouge avec la solution de diazoïque. On ajoute 1/10e de c. c. de diazoïque, et filtre, après avoir bien remué, 1 à 2 c. c. du liquide : dans une moitié on ajoute une goutte de diazoïque, et dans l'autre une goutte de β-naphtol. Aussi longtemps que le premier essai donne une couleur rouge ou rose, il faut continuer à ajouter du diazoïque : si le deuxième essai donne aussi une couleur rose, c'est un signe de la fin de la réaction. Le chiffre réel est compris entre les deux dernières lectures : l'erreur possible avec 100 c. c. de solution de diazoïque est de 0,1 c. c., soit 0,1 % de β-naphtol.

Les dosages effectués montrent l'influence nuisible de l'acide nitreux sur les solutions de chlorure de diazoïque, et surtout sur celle de l'acétate. La stabilité du diazoïque est peu influencée par la présence de sel marin en milieu d'acide minéral : en milieu acétique, l'action préservatrice du sel est très nette. On constate aussi que l'addition d'alun augmente la stabilité des dissolutions de nitrosamine : les propriétés acides de l'alun peuvent jouer un rôle.

La présence de bisulfate de soude dans le rouge nitrazol, du même sel et de sulfate d'alumine dans le rouge azophore confère à leurs solutions, qui ont été obtenues exemptes d'acide nitreux par l'emploi du vide, leur remarquable stabilité. L'influence favorable des sels minéraux a été reconnue par L. Cas-

sella et Cie. On pourrait l'interpréter par le fait que l'acide nitreux est moins soluble dans les solutions concentrées en sels.

Les tableaux donnés par l'auteur montrent l'action favorable, au point de vue de la stabilité, d'un excès d'acide minéral et celle nuisible de la concentration. Quant à l'action de la lumière, l'auteur ne fait que constater que les liqueurs renfermant de l'acide nitreux y sont très sensibles.

R.

CHARGE DES SOIES (Procédé pour la), par M. F. DURING (*Färber-Zeitung*, 1905, p. 244).

La soie grège est décreusée au savon et manœuvrée environ 3 heures dans une solution de nitrate de plomb à 30° B., puis exprimée ou tordue, et bien lavée. Elle passe ensuite 1/2 heure dans une solution de gélatine, à 15-20 %, chauffée à 60°. On exprime ou tord et plonge de nouveau 3 heures dans un bain de nitrate de plomb, identique au premier, lave bien et exprime.

Enfin la soie, ainsi traitée, est encore cuite 2 heures dans un bain de savon à 20 %.

La charge, par le traitement ci-dessus, monte à environ 10 % ; on peut l'augmenter en répétant les mêmes opérations. La fibre ne souffre pas et se teint bien en nuances claires.

R.

NOIR D'ANILINE (Sur le), par MM. E. BOETTIGER et G. PETZOLD (*Färber-Zeitung*, 1905, p. 227).

Pour déterminer la nature du noir d'aniline d'oxydation, on institua une série d'essais se reliant à cette observation, qu'on ne peut obtenir de noir d'oxydation normal, si le coton, devenu vert par suite de l'oxydation de l'aniline, est lavé avant le chromage.

A trois bains, renfermant les quantités usuelles (1) de sel d'aniline, de sulfate de cuivre, de sel ammoniac et d'acétate d'alumine, on a ajouté trois proportions différentes de chlorate :

1° 18 % du poids du sel d'aniline : c'est la proportion employée dans la teinture des filés;

2° 27,4 %, soit la proportion théorique;

3° 38 %, c'est-à-dire un excès.

Dans ces trois bains furent passés 6 écheveaux de coton, qu'on suspendit à l'étendage chauffé à 35°, l'hygromètre marquant 30°.

Une série de 2 écheveaux y resta 2 heures, une autre 2 jours et une troisième 8 jours. Un des deux écheveaux de chaque série fut lavé à fond avant d'être chromé et l'autre fut chromé directement.

Le bain de chromage était aussi court que possible (4 lit. pour 1 kil. de coton) et renfermant par litre 38,5 gr. de bichromate de soude.

Des 18 écheveaux, on préleva des échantillons pour l'essai de verdissage, le bain renfermant 40 c.c. bisulfite à 36° B. et 40 c.c. acide chlorhydrique à 21° B. par litre.

En comparant les 18 écheveaux, on observa que la nuance de ceux qui avaient été lavés avant le chromage, était violet-bleu ; l'écheveau, qui par les proportions de chlorate et la durée de l'oxydation correspondait le mieux aux conditions ordinaires de la pratique, présentait une infériorité d'au moins 50 % par rapport au noir d'aniline normal.

(1) Il eût été bon de donner des chiffres et d'indiquer la concentration du bain. *Réd.*

Cette couleur violet-bleu augmentait d'intensité avec la quantité de chlorate employée et la durée de l'oxydation, mais même avec la teneur de 38 % et 8 jours d'étendage, on n'arriva pas à la couleur de l'écheveau chromé normalement.

De plus, les nuances des écheveaux lavés avant chromage étaient très inégales, tandis que les écheveaux traités normalement présentaient la plus grande régularité.

Dans les eaux de lavages de chacun des 9 écheveaux, conservées séparément, on ajouta du bichromate et de l'acide chlorhydrique, et y introduisit à froid un écheveau de coton, pour monter ensuite à 75°. Les écheveaux se teignirent en gris, l'intensité de la nuance diminuant à mesure que les écheveaux renfermaient plus de chlorate ou avaient été suspendus plus longtemps : ce gris était du gris d'aniline. En effet, une partie de l'eau de lavage des écheveaux fut rendue alcaline avec de la soude caustique et traitée par l'éther. Le résidu de l'extraction à l'éther sentait fortement l'aniline : additionné d'eau et de quelques gouttes de solution de chlorure de chaux, il se colora immédiatement en violet.

De ces essais, il faut conclure que, lors de l'oxydation de l'aniline sur le coton au moyen du chlorate, une partie seulement de l'aniline passe à l'état d'*émeraldine*, ou noir d'oxydation proprement dit, et que l'autre partie se trouve moins oxydée ou même inaltérée. Cette dernière est oxydée à l'état de noir d'aniline par le chromage, c'est-à-dire par voie humide, car les conditions pour la formation d'un noir d'aniline et en particulier d'un noir par teinture sont remplies.

Le noir d'oxydation technique ne serait donc qu'un mélange de noir d'oxydation et de noir par teinture. Pour établir complètement ce point, on teignit, dans des bains pour noir d'aniline de diverses concentrations, des écheveaux de coton devenus verts par suite de l'oxydation de l'aniline et lavés à fond. On constata que pour une concentration déterminée, le noir obtenu présentait les propriétés du noir d'oxydation, en particulier au point de vue du verdissage, qui était toujours plus fort pour les échantillons lavés avant chromage que pour ceux chromés directement, mais égal à celui du noir par teinture ordinaire. La solidité aux acides du noir d'oxydation technique semble donc dépendre du rapport du noir d'oxydation et du noir par teinture : plus il y en a de ce dernier, et meilleure est la solidité aux acides, que l'on peut, par une addition convenable de sel d'aniline au bain de chrome, pousser jusqu'à l'inverdissage réel. Si, grâce à l'emploi d'une plus grande quantité de chlorate et d'une oxydation plus prolongée, on a déposé sur la fibre une plus grande quantité de noir d'oxydation réel, le noir est plus solide aux acides, mais moins qu'au cas du noir par teinture.

L'hypothèse que le noir d'aniline technique est une combinaison du noir d'oxydation et du noir par teinture a été rendue très vraisemblable par une série d'essais spéciaux. Des écheveaux de coton, qui avaient été oxydés dans les mêmes conditions, furent chromés avec des bains de bichromate différents. La nuance devenait plus bleue avec la dilution du bain en bichromate, mais aussi plus pauvre, plus verdissable et l'augmentation de poids moindre. Inversement, on pouvait faire augmenter le poids de 27 %, quand on opérait avec un bain de chrome très concentré et additionné de plus grandes quantités de sel d'aniline.

Ces phénomènes se produisent avec le noir obtenu par teinture, quand on le passe dans des bains de concentrations différentes.

Plus le bain est étendu, et plus maigre est le noir.

De ces essais il résulte que la superposition du noir d'aniline par teinture joue un rôle excessivement important dans la fabrication du noir d'aniline, car il influe considérablement, comme on l'a vu, sur les propriétés du noir fini, en particulier sur l'intensité et l'égalité de la couleur.

Mais aussi la nuance, la tendance à verdir, l'augmentation de poids de la fibre et la solidité au frottement, en dépendent, bien que la présence d'une trop grande quantité de noir par teinture rende le noir d'oxydation susceptible de dégorger. En même temps, on voit combien est peu fondée l'opinion dominante sur la nature du noir d'oxydation, à savoir que le traitement de l'éméraldine au bichromate la transforme en un produit plus oxydé, qui serait moins verdissable. Le bichromate dépose, suivant les conditions, une couche plus ou moins forte de noir par teinture à la surface du noir d'oxydation et augmente ainsi la résistance au verdissage. R.

PLUCHE DE MOHAIR (Apprêt, teinture et impression de la), par M. **JENCKEL** (*Farberzeitung*, 1905, p. 242).

Avant d'arriver à la teinture, la marchandise est vaporisée à 1/2 atmosphère de pression. Le vaporisage a pour but d'éviter les inégalités en teinture, de mieux unir au fond de coton le poil que la vapeur a redressé, de diminuer la tendance au redressement avec le concours d'un épaississant, comme le british-gum, la farine, l'amidon, et de donner ainsi au poil la direction voulue, d'une manière plus ou moins durable.

On emploie souvent le britisb-gum, comme épaississant : la marchandise ainsi traitée a un toucher plus plein, mais un moindre gain de brillant que la marchandise vaporisée sans avoir été apprêtée. Les pluches pour nuances claires sont vaporisées 1/4 d'heure à 1/2 heure, à 1/2 atmosphère de pression, et pour nuances foncées 1 heure.

Des essais de teinture en un bain avec des colorants directs furent abandonnés, car le poil mohair se trouvait affaibli.

Le fond coton peut être demandé incolore, ou bien noir ou rouge. Les couleurs employées pour le coton ne doivent pas décharger sur le mohair pendant sa teinture en colorants acides. Pour noir, on emploie le noir d'aniline en un bain sel d'aniline, bichromate de soude et acide sulfurique et à froid. Le rouge se fait avec une teinture en primuline, diazotation et développement au β-naphtol. Accidentellement le fond coton peut être teint à froid en colorant direct, après la teinture du mohair.

Un très bel effet de blanc s'obtient en foulardant de la pluche suffisamment blanche avec une solution de bleu alcalin (0,04 gr. ou plus par litre) et soufrant ensuite : le coton devient plus bleu que le mohair.

On a cru observer que la pluche tissée en été, soufrée, humide, donne un meilleur blanc en général que celle tissée en hiver. Cela tient à la présence de la gélatine, employée comme parement pour la chaine mohair. Cette gélatine subit naturellement la fermentation ammoniacale plus facilement en été qu'en hiver.

Tandis que pour la teinture des draps le campêche s'emploie de moins en moins, il trouve encore une consommation importante pour la teinture de la pluche, car aucun colorant noir artificiel ne lui donne le brillant et le plein de la laque de campêche. La teinture se fait sur la marchandise bouillie avec du chromate de soude, du sulfate de cuivre et de l'acide oxalique : on suspend ensuite les pièces et les nettoie à l'urine putréfiée.

La production du bistre sur mohair est une des fabrications importantes, à cause de la facilité du rongeage en blanc et de la transformation du bistre en noir d'aniline. Le bistre s'obtient en teignant la la pluche à froid avec du permanganate de potasse. Le mohair se teint jusqu'à épuisement du bain, le fond coton brunissant très légèrement. Il est bon de teindre le bistre du mohair en bain légèrement acide, qui enlève l'alcali formé en même temps que l'oxyde de manganèse. Un passage en ammoniaque favorise aussi le développement du bistre. Le bain de permanganate, qui peut s'affaiblir avec le temps ou par l'action réductrice d'une atmosphère renfermant de l'acide sulfureux ou de l'ammoniaque, doit être titré à l'acide oxalique et remis à sa teneur normale.

On peut obtenir sur la pluche des dessins par pression, en soumettant en même temps le tissu pendant 2 heures à l'action de la vapeur à 1 1/2 atmosphère, après l'avoir calandré entre deux rouleaux chauffés à la vapeur à plusieurs atmosphères et rendu ainsi brillant.

On produit un article spécial au moyen de brosses qui tournent sur la surface de la pluche, recouverte d'un épaississant, l'empois d'amidon (1 : 10), ou de british-gum. Les pièces sont séchées à l'étendage et vaporisées 3/4 d'heure à 1 atmosphère, ou moins longtemps pour les nuances claires : on les passe ensuite dans une solution de sel marin à 1° B., additionnée d'acide acétique.

La tendance du poil à se redresser est favorisée par un séjour des pièces dans un local humide.

En froissant, pliant et nouant les pièces, puis en les passant en eau bouillante et les teignant, on produit des dispositions variées des poils, et des effets tachetés qui imitent les peaux de bêtes.

Des effets bouclés s'obtiennent en se servant, au tissage, de fils tordus en spirale et en passant les pièces 2 heures en eau bouillante.

Ces pièces de pluche lavées et essorées sont enroulées sur un traquet tournant rapidement et sont ainsi étirées, ce qui redresse le poil. On les sèche aux rames et les tond ensuite, après les avoir passées par une caisse à vapeur, ce qui permet au poil de se présenter également aux lames de la tondeuse.

La pluche de soie tussah est tondue sans avoir passé en vapeur, car ce passage lui enlève du brillant et lui donne un aspect plus laineux.

Les pièces de pluche destinées à l'impression par rouleaux gravés sont frottées à froid ou calandrées à chaud : pour l'impression en relief, elles passent par une caisse à vapeur.

Pour les rongeants, on emploie le sel d'étain et, comme épaississant, la farine de seigle et le british-gum. Pour augmenter l'action du rongeant, on vaporise légèrement, ce qui produit un coulage. Pour l'éviter il est bon de remplacer l'acide chlorhydrique, ajouté au sel d'étain, par du chlorure stannique ou du chlorure de zinc. Dans les rongeants qui, au vaporisage, risqueraient d'attaquer le fond de coton,

on ajoute par litre de couleur 100 c. c. de glycérine à 20° B.

Le rongeant sur bistre avec rouleaux en relief renferme :

3 k. sel d'étain.
4 lit. acide chlorhydrique à 20° B.
20 — épaississant à la farine de seigle (15 %).

On ne vaporise pas mais nettoie à l'eau courante, puis lave à la machine.

Pour l'impression avec rouleaux gravés sur bistre on prend jusqu'à 5 kilos de sel d'étain et 5 litres d'acide chlorhydrique, l'épaississant renfermant 10 parties de farine pour 100 d'eau.

L'article blanc sur bistre est souvent transformé en blanc sur noir ou gris. Après le rongeage, on nettoie légèrement et plaque rapidement en bain de sel d'aniline: on passe alors en ammoniaque et lave à fond. Le bain de sel d'aniline est rendu acide avec de l'acide sulfurique.

Pour les rongeants colorés en couleurs d'aniline, on emploie la couleur suivante :

1 000 gr. sel d'étain.
300 c.c. acide chlorhydrique à 20° B.
1 000 — glycérine à 20° B.
10 lit. épaississant farine de seigle.
S. Q. matière colorante.

Pour l'impression au rouleau gravé, la couleur est plus forte :

1 500 gr. sel d'étain.
400 c.c. acide chlorhydrique.
1 000 — glycérine.
10 lit. épaississant.

Les pièces sont séchées à froid et vaporisées 1/2 heure sans pression. Si l'on ne vaporise pas, on augmente la proportion d'acide. Pour la marchandise qu'on vaporise, il est bon de remplacer l'acide chlorhydrique par son volume de chlorure stannique à 50° B. ou de chlorure de zinc à 50° B. et de vaporiser les pièces encore humides (5 à 10 minutes). On peut aussi ronger avec un mélange de bisulfite et de poudre de zinc.

L'addition d'ammoniaque augmente la conservation et la force du rongeant : le chlorure de zinc diminue celle-ci. La recette adoptée par l'auteur renferme :

60 gr. zinc en poudre.
30 c.c. chlorure de zinc à 50° B.
30 — bisulfite à 38° B.
75 — ammoniaque 10 % (jusqu'à réaction alcaline au tournesol).
400 — épaississant farine de seigle (10 %).

La couleur est appliquée à la brosse et la marchandise encore humide vaporisée au champagne, sans pression, 10 à 30 minutes. Après vaporisage on nettoie à l'eau, puis à l'acide étendu, et lave à fond.

La pluche de soie, ainsi rongée, montre un blanc jaune, si on l'a séchée à chaud, tandis que le blanc est resté pur, si le séchage a été fait à froid.

Un bon noir est le suivant :

50 gr. sulfate de fer.
10 — sulfate de cuivre.
100 c.c. ammoniaque.
50 gr. acide oxalique.
100 c.c. extrait de campêche à 20° B.
100 — glycérine à 23° B.
100 gr. sel ammoniac.
650 c.c. épaississant de british-gum.

Sécher légèrement avant le vaporisage de 1 demi-heure, à 1/2 atmosphère de pression.

Un brun solide pour imitation de peaux sera imprimé avec la couleur :

50 gr. brun d'anthracène en pâte 40 %.
4 — acide oxalique.
12 — eau.

12 — glycérine à 23° B.
20 — acétate de chrome à 20 %.
4 — sulfate de cuivre.
10 — eau.

4 — extrait de bois jaune.
10 — eau.

Sécher à froid et vaporiser 1 heure à 1/2 atmosphère.

Pour obtenir un toucher bien plein, on foularde les pièces dans un apprêt, obtenu en cuisant à l'autoclave de la fécule et du chlorure de magnésie. Pour les couleurs foncées, on emploiera la *finish liquor*, extrait de myrobolans ou d'écorce de quillaya ; on lave à fond et sèche. Le noir devient plus brillant par ce traitement, de même que par un apprêt au british-gum.

R.

DROGUES

AMIDON (Les prix de l') de 1860 à 1905 (*Leipz. Färber Zeitung*, 1905, p. 438).

Sur le marché allemand, les prix de l'amidon par périodes de cinq années, ont été les suivants :

	Minimum.	Maximum.
1860-1865.....	23,0 marks	40,0 marks
1865-1870.....	23,5 —	39,5 —
1870-1875.....	24,1 —	44,5 —
1875-1880.....	24,2 —	32,0 —
1880-1885.....	16,5 —	36,0 —
1885-1890.....	16,0 —	28,6 —
1890-1895.....	16,2 —	37,7 —
1895-1900.....	14,3 —	26,8 —
1900-1905.....	14,8 —	24,2 —

Les variations de prix sont très étendues, avec tendance continue à la baisse. En novembre et décembre 1895, le prix était un peu supérieur à 14 m. et il était en décembre 1871 de 44,5 m., soit plus du triple. Mais on remarque aussi dans l'espace de quelques mois des variations de 10 à 15 m. Par exemple, en août 1871 le prix étant de 29,5 m. se trouve en décembre de la même année à 44,5 m. Inversement, en juillet 1892 le prix est de 36 m. pour 100 kil. d'amidon prima, et descend en décembre à 18 m.

Les prix maxima correspondent surtout aux mois d'hiver, de décembre à mars. En février 1861, 40 m.; en janvier 1868, 39,5 m.; en décembre 1871, 44,5 m.; en mars 1880, 36 m.; et en décembre 1891, 38 m.; Les prix minima se rencontrent aussi de préférence dans les mois d'hiver : avec de faibles variations, ils se maintiennent assez longtemps, et subitement la hausse éclate.

Pendant la dernière période (1900-1905), les prix tombèrent dans le courant de 1901 d'environ 17,5 m. jusqu'à la limite inférieure de moins de 15 m., observée dans la campagne 1895-96, pour remonter par petites hausses, rarement supérieures à 1 m., au delà de 28 m. Jusqu'en mai 1905, on ne constate que de faibles variations de prix et on reste encore toujours au-dessus de 27,5 m.

R.

APPRÊTS

ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX (Carbonisage avec [*The Dyers and Calico Printer*, 1905, p. 175]).

Ce procédé, dit *carbonisage à sec*, est généralement limité à la laine en bourre, aux chiffons et déchets. D'après la méthode de Gastemann, la laine est séchée, puis traitée dans un cylindre rotatif chauffé à 120-130°, par des tuyaux de vapeur. On extrait l'air humide de l'appareil, au moyen d'une pompe, avant d'y introduire l'acide chlorhydrique. Quand l'acide a agi un temps suffisant, on l'enlève avec la pompe, mais on continue à chauffer et à faire tourner le cylindre encore 2 heures.

Dans le procédé de Gonster, le gaz chlorhydrique est employé à froid et 1 heure.

Preusch et Emonds emploient un appareil, dans lequel la laine à carboniser est séchée par un courant d'air chaud sur une sorte de treillage en verre. On arrête l'air et le remplace par les vapeurs de la solution d'acide chlorhydrique bouillante. Quand l'action a duré suffisamment, on arrête l'acide, et on envoie de l'air chaud jusqu'à ce que la chambre à carboniser ne renferme plus de fumée : cette chambre est doublée en plomb.

Dans le procédé de Marston, la laine est exposée à un courant chaud de gaz chlorhydrique et d'air. L'acide chlorhydrique bout dans une cornue en fonte, qui tourne avec le cylindre renfermant la laine. Le gaz entre dans ce cylindre par l'axe creux commun au cylindre et à la cornue. Le séchage préalable de la laine se fait dans le cylindre, avant d'y introduire l'acide, au moyen d'un courant d'air chaud. Pendant les deux opérations la laine est constamment soulevée et battue à l'intérieur du cylindre (d'après la *Deutsche Zeitung*). B.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Production d'acides thiazolsulfoniques [*Bayer*] (add. 4800 du 11 mars-10 oct. 1905 au B. F. 353928).

Remplacement des benzylidènes amines sulfoniques par les benzylamines sulfoniques ou leurs dérivés.

Procédé de préparation des anhydrides d'acides organiques [*R. Sommer*] (B. F. 354742, 29 mai-11 oct. 1905).

Action du tétrachlorure de silicium, à 200-220° C., sur les sels deshydratés des acides.

Procédé de fabrication de l'alcool amylique [*E. A. Mislin et L. Lewin*] (B. F. 354807, 16 mai-14 oct. 1905).

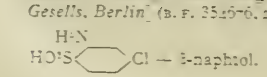
Les moûts de pomme de terre, seigle ou maïs, sont additionnés de 1 à 2 p. % d'alcali et ensemencés avec des ferments recueillis sur les moûts de prunes et obtenus purs par culture. Après une durée de 120 à 150 h., la transformation en alcool amylique est terminée. D'un produit secondaire de fabrication, il est devenu produit principal.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Procédé pour la préparation de nouveaux colorants azoïques** [*Bayer*] (add. 4882 du 12 janv.-4 nov. 1905 au B. F. 347376).

Combinaison de la benzidine ou de la tolidine *m*.-disulfonique avec 2-mol. : nitro-*m*.-phénylène (jaune verdâtre) ou 1-mol. de la même amine et 1-mol.-1-phényl-3-méthyl-5-pyrazolon.

Procédé de production de laques d'une nuance orange ou rouge jaunâtre [*Act. Gesells. Berlin*] (B. F. 354676, 26 mai-10 oct. 1905).

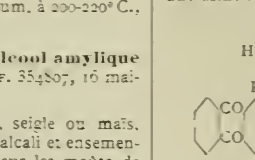


COLORANTS SOUFRÉS. — **Procédé pour la production de colorants soufrés bruns** [*Oehler*] (B. F. 355783, 30 juin-11 nov. 1905).

Fusion, avec du soufre et du sulfure de la *m*.-phénylène diamine et de la méthylène de résorcine (aldéhyde formique de résorcine). Teint le coton en brun cachou.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants de la série de l'anthracène** [*Bayer*] (add. 4923 au B. F. 343608, du 10 juin-15 nov. 1905).

Le produit intermédiaire qui se forme, dans la réaction de l'exemple 3. du brevet principal, prend naissance exclusivement si on opère à 150° C. ; c'est une azine :



Par ébullition avec une amine (aniline, quinoléine) elle se transforme en le colorant du brevet principal.

Production de dérivés de l'anthraquinone contenant de l'azote [*Bayer*] (B. F. 354717, 27 mai-11 oct. 1905).

10 p. 1-nitro-4-métho-oxyanthraquinone (nitration de l'éther méthylique de l'érythroxyanthraquinone) 50 p. 100 p. *p*.-toluidine sont chauffés, 3 à 4 h., à 160-180° C., jusqu'à coloration vert bleuâtre intense. En étendant la fonte refroidie par de l'alcool, la 1-4-di-*p*.-tolyldiaminoanthraquinone se sépare en cristaux.

En général, les groupes alcoyloxy, aryloxy, ou thioauryliques, sont remplacés par le groupe aminogène, mono ou dialcoylamino ou oxylamino.

Production de colorants nouveaux de la série de l'anthraquinone et de produits intermédiaires pour cette fabrication [*Bayer*] (B. F. 355326, 17 juin-28 oct. 1905).

20 k. β-aminoanthraquinone, 200 k. nitrobenzene.

et 12 k. ester ethylchlorocarbonique sont chauffés 1/2 h. à l'ébullition. L'uréthane formé cristallise par refroidissement.

Par nitration en milieu sulfurique, il se forme des nitro-amino-anthraquinones, qui saponifiés, se transforment en nitro-amino-anthraquinones : et par réduction en o.-diamino-anthraquinones fournissent des azines avec les o-diquinones. Ces azines teignent le coton, sur noir en bleu ou en vert.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

Appareil pour le vaporisage « à la continue » à haute température et en volume réduit [*E. Simon et J.-B. Weckerlin*] (B. F. 355081, 22 mai-23 oct. 1905), voir ce numéro, p. 12.

Mode de rongeage sur fond en couleur [*Badische*] (B. F. 355117, 9 juin-24 oct. 1905).

Pour arriver à ronger le bordeaux d'α-naphtylamine, il faut joindre à l'hydrosulfite formaldéhyde ou au sulfoxylate de sodium un métal ou son oxyde. D'autres couleurs, également résistantes, peuvent être traitées de cette façon.

Voici quelques exemples du brevet :

Ex. I : Pour avoir une bonne couleur rongeante, on empâte :

160 gr. amidon grillé sec.
160 — carbonate de calcium en pâte à 64 %.
80 — kaolin sec, avec
120 — eau froide ; on ajoute.
340 — sulfoxylate de sodium à 100 % ($NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$) et
210 — potasse caustique, et, après avoir bien agité,
130 — solution alcaline de fer.
1200 gr.

Solution alcaline de fer.

20 gr. chlorure ferrique.
20 — eau froide, sont ajoutés à une solution froide de
24 — potasse caustique.
26 — eau.
40 — glycérine.
130 gr.

On imprime, vaporise 3 ou 4 minutes au Mather-Platt, rince à fond, acidule, de préférence par de l'acide chlorhydrique à 1/4 ou 1/2 B. ou un acide organique, rince, savonne.

Pour les effets en couleur, on se sert d'acide chlorhydrique moins fort ou d'un acide organique.

Ex. II :

400 gr. rongealite C.
100 — carbonate basique de fer en pâte à 80 % environ (précipite le chlorure ferrique au carbonate de sodium).
500 — épaississant alcalin.
1000 gr.

On finit comme à l'exemple 1.

Ex. III :

400 gr. rongealite C.
100 — fer métallique finement divisé.
500 — épaississant alcalin.
1000 gr.

Imprimer, sécher, passer 3 minutes 1/2 environ au Mather-Platt, rincer, aciduler, etc.

Ex. IV :

400 gr. rongealite C.
100 — oxyde de fer finement divisé.
500 — épaississant alcalin.
1000 gr.

Imprimer, sécher, passer 3 minutes 1/2 environ au Mather-Platt, rincer, aciduler, etc.

APPRÊTS. — **Procédé de décoration pour tous genres de tissus, papiers, cuirs, etc.** [*L. Guetton-Dangon*] (add. 4265 du 6 août 1904-17 oct. 1905).

Les motifs ou patrons, avec ou sans relief, sont disposés et fixés, momentanément, autour d'un rouleau pour constituer le dessin demandé et ils peuvent être facilement enlevés et remplacés par d'autres.

Procédé de traitement de la soie [*The Jochen silk weighting Cy*] (B. F. 354927, 3 juin-28 oct. 1905).

Dans la mise en pratique du procédé, la soie qui doit être chargée, est d'abord passée dans un bain de bichlorure d'étain ou d'un autre sel métallique, et ensuite tordue et lavée à la manière ordinaire. La soie lavée est traitée dans un bain légèrement alcalin de phosphate de soude à 5° B. environ, auquel on ajoute suffisamment de caséine pour l'amener à 7 ou 8° B. Le bain doit être maintenu à sa force maximum, en ajoutant du phosphate de soude et de la caséine dans les proportions convenables, suivant les besoins, et sa température est maintenue de préférence entre 55 et 65° C. Après le traitement à la solution alcaline, la soie est de nouveau lavée et tordue.

Les traitements peuvent être répétés dans le même ordre jusqu'au résultat désiré. La caséine peut être remplacée par l'albumine. Chaque bain doit être contrôlé à l'aéromètre. D'après l'inventeur, son procédé permet de fixer une forte proportion de caséine sur la fibre préalablement chargée, le fil se gonfle, et le poids, la souplesse et la résistance sont augmentés. La soie conserve absolument son toucher, a un lustre plus beau qu'on ne pouvait l'obtenir jusqu'ici, et se trouve dans des conditions excellentes pour être travaillée, bobinée, filée, tissée, etc.

Machine à apprêter les tissus légers [*C. S. Trame*] (B. F. 355011, 8 juin-21 oct. 1904).

Le tissu est amené d'abord de manière à reposer horizontalement sur les disques verticaux *a* et *e* destinés à tourner autour du même axe. Chacun de ces disques est muni d'une couronne extérieure de moindre diamètre. Sur ces couronnes *g* et *k* s'enroulent des chaînes sans fin *c* et *b* qui s'enroulent aussi à l'autre extrémité de la machine sur des couronnes fixées aux disques *d* et *f* semblables aux disques *a* et *e*. Les chaînes sont munies de crochets *i* destinés à pénétrer dans les lisières de l'étoffe pour l'entraîner dans le mouvement des chaînes qui sont pendant le travail entraînées elles-mêmes par le mouvement des disques et des couronnes sur lesquelles elles reposent. La rotation des disques est obtenue par un moyen quelconque.

Des ouvriers placés sur les plates-formes *j* et *k* font pénétrer les crochets dans l'étoffe à mesure que celle-ci quitte les disques *a* et *e*. Elle passe ensuite sous une brosse *l* en frottant contre elle et se munit de l'apprêt voulu, car le dos de cette brosse est percé

de trous par lesquels coule sur les poils et sur le tissu la matière employée pour l'apprêt, matière qui est amenée sur le dos de la brosse au moyen d'un tuyau *m* percé de trous sur sa face inférieure.

L'étoffe pénètre ensuite dans une chambre chaude *n* : à la sortie et à l'entrée de cette chambre sont placées transversalement des brosses horizontales *p* et *o* sèches, qui frottent contre le tissu en mouvement, et empêchent la chaleur intérieure de la chambre *n* de s'échapper beaucoup à l'extérieur, ce qui arriverait si les ouvertures nécessaires au passage des rubans *b* et *c* étaient ouvertes complètement.

A l'intérieur de la chambre *n* se trouvent quatre brosses circulaires *q*, *r*, *s*, *t*, tournant autour d'axes parallèles et disposées comme l'indique le dessin, le tissu frottant sa face supérieure contre les brosses *q* et *r*, tandis que sa face intérieure s'appuie sur les

Fig. 1

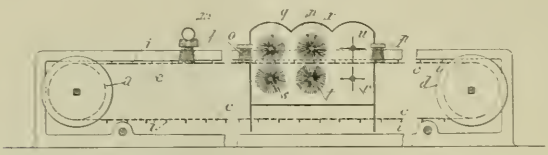
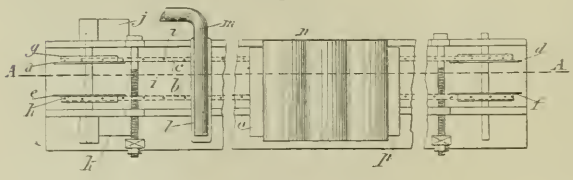


Fig. 2



Machine à apprêter les tissus légers.
Fig. 1, coupe AA; fig. 2, plan.

brosse *s* et *t*. Il passe ensuite entre deux ventilateurs *u* et *v* dont les axes de rotation sont parallèles à ceux des brosses *q*, *r*, *s*, *t*, puis sort de la chambre chaude en frottant contre la brosse *p*. Il continue alors à se sécher en se déplaçant longitudinalement; arrivé en contact avec les disques *d* et *f*, il monte sur ceux-ci en quittant les crochets *i* et les chaînes *b* et *c* qui s'enroulent sur les couronnes extérieures de moindre diamètre que les disques *d* et *f*.

Des ouvriers dirigent le tissu qui vient d'être traité vers l'endroit destiné à le recevoir à la fin des opérations.

Le bâti sur lequel sont montés les disques *a* et *d* est fixe, mais celui supportant les disques *e* et *f*, peut se déplacer transversalement au moyen de vis, en entraînant les disques qu'il supporte et la chaîne *b*, ces disques pouvant glisser le long de l'arbre sur lequel ils sont montés.

Ce déplacement permet de donner aux deux chaînes *b* et *c* l'écartement voulu pour qu'on puisse employer la machine pour le traitement d'une étoffe de largeur quelconque.

EXPOSITION UNIVERSELLE ET INTERNATIONALE DE LIÈGE EN 1905

RAPPORT

AU MINISTRE DU COMMERCE, DE L'INDUSTRIE, DES POSTES ET DES TÉLÉGRAPHES.

Paris, le 15 novembre 1905.

Monsieur le ministre,

J'ai l'honneur de porter à votre connaissance, dans les tableaux ci-après publiés, les récompenses décernées aux Français à l'Exposition universelle et internationale de Liége, qui vient de se terminer le 6 novembre dernier.

Sur 13 475 exposants appartenant aux nations participantes, la France avait réuni 6 293 adhérents (7 960 en comptant le détail des exposants compris dans les collectivités).

Il ressort de ces tableaux que si on laisse de côté les 955 exposants placés hors concours en qualité de membres du jury ou de membres de la section des beaux-arts, nos nationaux se sont vu attribuer par le jury international une proportion de près de 50 p. 10 des récompenses (soit 5 261 sur 11 997), et que sur 1 662 grands prix ils en ont remporté 864.

La Belgique a obtenu 3 127 récompenses, dont 466 grands prix; l'Allemagne, 466 récompenses, dont 60 grands prix; l'Angleterre, 116 récompenses, dont 24 grands prix; les États-Unis, 178 récompenses, dont 20 grands prix, et l'Italie, 117 récompenses dont 16 grands prix.

Ces résultats, que je suis heureux de vous signaler tout particulièrement, montrent d'une façon éclatante l'effet accompli par nos exposants et permettent de se rendre un compte exact de la place prépondérante que la France a occupée à cette manifestation du travail et de la paix.

Le commissaire général du Gouvernement français.
F. CHAPSAL.

Liste des récompenses décernées aux exposants français.

I

DÉTAIL DES COLLECTIVITÉS.

GROUPE I.	— 8 Grands Prix. Comp. 77 exposants.
GROUPE III....	7 Grands Prix. Comp. 240 exposants. 1 Médaille d'or. Comp. 14 exposants.
GROUPES VII ET VIII.	4 Grands Prix. Comp. 168 exposants. 1 Diplôme d'Honneur. Comp. 10 exposants.
GROUPE IX....	— 1 Collectivité H. C. Comp. 8 exposants.

Groupe X.... 36 Grands Prix. Comp. 1 346 exposants. 17 Diplômes d'Honneur. Comp. 222 exposants. 13 Médailles d'Or. Comp. 222 exposants. 4 Médailles d'argent. Comp. 55 exposants.

Groupe XII... 5 Grands Prix. Comp. 84 exposants. 1 Diplôme d'Honneur. Comp. 41 exposants.

Groupe XIV.. 3 Grands Prix. Comp. 42 exposants. 2 Diplômes d'Honneur. Comp. 41 exposants. 1 Collectivité H. C. Comp. 8 exposants.

Groupe XV. — 1 Grand Prix. Comp. 40 exposants.

Groupe XVI. — 2 Grands Prix. Comp. 19 exposants.

Groupe XVIII. — 2 Grands Prix. Comp. 16 exposants.

TABLEAU RECAPITULATIF DES RÉCOMPENSES.

NUMÉROS des groupes.	NOMBRE DES EXPOSANTS. A titre nominatif et en comptant les collectivités pour une seule unité.	Avec les dédoublements et le détail des exposants compris dans les collectivités.	EXPOSANTS hors concours comme membres du jury ou experts, ou des beaux-arts.	RÉCOMPENSES INDIVIDUELLES. Grand Prix.	Diplôme d'honneur	Médaille d'or.	Médaille d'argent.	Médaille de bronze.	Mention honorable.	TOTAL des récompenses.
I	100	169	5	25	6	51	14	17	13	96
II	462	609	462	»	»	»	»	»	»	»
III	245	521	30	67	52	53	21	25	9	217
IV	75	75	11	14	7	12	16	6	5	60
V	129	155	28	28	17	25	23	7	3	103
VI	145	146	22	41	28	26	18	9	3	124
VII-VIII	396	991	31	86	39	83	104	55	1	368
IX	132	140	24	30	14	28	28	12	5	117
X	2.420	2.193	141	112	201	595	766	464	141	2.279
XI	126	125	18	31	12	30	17	6	6	102
XII	152	162	19	40	19	41	20	6	4	130
XIII	257	352	47	87	52	45	25	2	»	211
XIV	212	340	41	51	39	32	34	15	4	175
XV	212	251	21	40	32	45	43	25	2	189
XVI	652	737	21	120	84	183	196	67	27	677
XVIII	501	517	25	71	32	82	96	45	22	348
XIX	22	25	2	72	1	6	1	»	»	20
XX	56	56	8	8	5	10	12	7	3	45
Liége 1905	6.293	7.950	955	864	619	1.318	1.414	768	249	5.461

II

TABLEAU RÉCAPITULATIF DES RECOMPENSES DÉCERNEES AUX NATIONS PARTICIPANTES.

Allemagne	466
Angleterre	116
Autriche	94
Belgique	3 127
Bulgarie	609
Canada	13
Chine	98
Congo	95
États-Unis	178
France	5 261
Grèce	68
Hongrie	40
Italie	117
Japon	287
Luxembourg	30
Maroc	7
Montenegro	8
Norvège	89
Pays-Bas	108
Perse	68
République Dominicaine	66
Roumanie	12
Russie	329
Serbie	152
Suède	57
Suisse	135
Turquie	30
Section internationale	79

.˙.

CLASSES 76, 77, 78 ET 79. — MATÉRIEL ET PROCÉDÉS DE LA FILATURE ET DE LA CORDERIE, MATÉRIEL ET PROCÉDÉS DE LA FABRICATION DES TISSUS. MATÉRIEL ET PROCÉDÉS DU BLANCHIMENT, DE LA TEINTURE, DE L'IMPRESSION ET DE L'APPRÊT DES MATIÈRES TEXTILES A LEURS DIVERS ÉTATS. MATÉRIEL ET PROCÉDÉS DE LA COUTURE ET DE LA CONFECTION DE L'HABILLEMENT.

Liste des exposants qui, par application de l'article 7 du règlement du jury, sont mis hors concours en leur qualité de juré.

Dehaitre (Fernand), à Paris.

Guillaumet (les fils de A.) et Chappat (E.), à Suresnes (Seine).

Diplôme de grand prix.

Grosselin père et fils, à Sedan.

Diplômes de médaille d'or.

Chambre syndicale des maîtres de lavoirs de la ville de Paris et du département de la Seine, à Paris.
Détré (Léon), à Reims (Marne).
L'huillier (Henri), à Paris.
Mode Illustrée (La), à Paris.

Diplômes de médaille d'argent.

Dépierre (Joseph), à Paris.
Giros (H. et P.), à Ancerville.
Muron (Antonin), à Paris.
Pesez (Ad.-E.), à Lille (Nord).
Wuillaume et Piton, à Frélinghien (Nord).

EXPOSITION INTERNATIONALE DES INDUSTRIES TEXTILES A TOURCOING

Cette exposition aura lieu de mai à septembre 1906.

Malgré son nom qui semblerait faire croire à une limitation précise et, par cela même, intéressante, on trouve de tout dans la classification du programme que nous avons sous les yeux: de la photographie (cl. 20), de la musique (cl. 23), de l'horticulture (cl. 26), de la céramique (cl. 16), du vin (cl. 29), etc., etc.

Voici les classes qui peuvent intéresser nos lecteurs :

PREMIER GROUPE

Industries textiles et Industries annexes.

Classe III. — **Blanchiment, teinture et apprêt.** — Outillage et procédés de blanchiment et de l'impression des matières textiles à leurs divers états. Machines à griller, à brosser, etc. Appareils à lessiver, à dégorger, à laver, etc. Appareils à cuire, à tamiser les couleurs et les épaississants. Machines à graver, à foularder, à imprimer, à vaporiser, etc.

Machines à apprêter, roues, calandres, etc.

Matériel pour le traitement des soies teintes. Blanchiment par l'électricité.

Matériel et procédés pour le blanchissage du linge. Industrie des teinturiers-dégraisseurs, teinture, apprêts.

Spécimens de matières textiles, blanchies ou teintes avant filature : spécimen de fils de coton, de laine, de lin, etc., purs ou mélangés, blanchis, teints ou chinés : spécimens de tissus apprêtés.

Épaillage chimique des matières textiles avant filature ou à l'état de tissus.

TROISIÈME GROUPE

Industries chimiques.

Classe X. — **Produits chimiques.** — Matériel et procédés des fabriques de produits chimiques et pharmaceutiques. Fabrication électrolytique des produits : soude, chlore, eau oxygénée, etc. Fabrication des essences végétales, des vernis, des caoutchoucs, etc. Spécimens de ces produits.

Traitement des matières minérales employées dans l'éclairage, le chauffage et le graissage. Distillation et rectification du pétrole. Essences, benzines, paraffines, etc. Huiles lubrifiantes.

Traitement chimique des matières animales et produits en dérivant : bougies, glycérines, etc.

Matériel et procédés du traitement des eaux industrielles.

Fabrication des alcools dénaturés pour les usages industriels. Transformations de l'alcool en produits industriels, éthers, chloral, etc. Alcoolisation des matières amylacées.

Substances tinctoriales. Couleurs pour la teinture. Produits divers des industries chimiques et pharmaceutiques.

Appareils et instruments destinés aux essais industriels et commerciaux.

Classe XI. — **Tannerie et corroirie.** — Matières employées dans la préparation des cuirs et peaux. Peaux en poil. Tannins et extraits.

Outillage et procédés de la tannerie, de la corroirie, de la mégisserie, etc. Spécimens de cuirs travaillés. Maroquins et cuirs maroquinés.

Et enfin, dans un quatrième groupe, les questions à l'ordre du jour : *Enseignement technique et pratique des industries textiles*; *Économie sociale*; *Hygiène sociale.*

CORRESPONDANCE

Lille, le 27 novembre 1905.

Monsieur Léon Lefèvre,
Directeur de la *Revue générale des matières colorantes*, à Paris.

J'apprends que M. H. Schmid a été quelque peu froissé de ma réponse à son article sur les hydrosulfites stables, paru dans le numéro 105 de la *Revue générale des matières colorantes.* Je n'ai pas eu cette intention. Ce qu'a écrit M. Schmid correspondait aux données bibliographiques existantes qui, en ce qui concerne la composition du redo, l'ont induit en erreur. Sa bonne foi est hors de cause, je me fais un devoir de le reconnaître.

Veuillez agréer, Monsieur, mes salutations distinguées.

Louis Descamps.

BIBLIOGRAPHIE

LA TEINTURE DE LA LAINE ET L'IMPRESSION SUR LAINE, avec les colorants de la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes à Lyon.

Ce bel ouvrage de 400 pages, avec de nombreux échantillons, fait suite à la *Teinture du coton*, publié par la même maison. On y trouvera des renseignements complets sur la *teinture* de la laine sous tous les états : bourre, rubans, fils, tissus, feutres, etc., avec les colorants fabriqués par la Manufacture Lyonnaise.

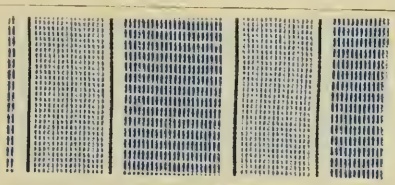
Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

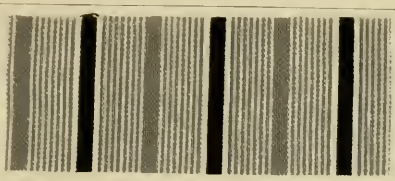
Supplément à la

Revue Générale des Matières Colorantes

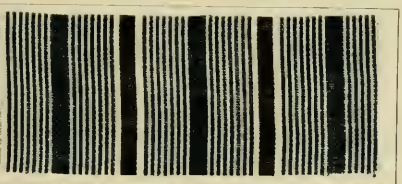
et des Industries qui s'y rattachent.



Bleu : Indone immédiat BN conc., brev. s. g. d g
Noir : Noir immédiat NLS conc.



Gris : Noir immédiat NLS conc.
Noir : Noir immédiat NLS conc.



Vert : Vert immédiat GG extra en pâte, brev. s. g. d. g.
Noir : Noir immédiat NLS conc.

Bleu : Indone immédiat R conc., brev. s. g. d. g.
Rouge : Rouge de Paranitraniline.

MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES, LYON

(Recettes ci-contre.)

Nouveau procédé

POUR

l'Impression des Colorants Immédiats en nuances foncées

BREVETÉ S. G. D. G.

Les couleurs d'impression sont préparées avec addition de Pâte réductrice A pour impression : un passage au petit Mather-Platt suffit pour fixer le colorant.

Échantillon 1.

Bleu : Bien délayer

70 gr. Indone Immédiat BN conc., brev. s.g.d.g. avec :
20 » soude caustique à 40° Bé et
50 » glycérine, ajouter
150 » Pâte réductrice A pour impression; chauffer pendant quelque temps, refroidir et ajouter le mélange de
80 » kaolin
60 » eau saturée de sel marin et
570 » épaississant alcalin.
1 ko.

Noir : Faire chauffer ensemble

70 gr. Noir immédiat NLS conc. et
150 » pâte réductrice A pour impression, jusqu'à env. 50° C.; la masse mousse un peu au début. Laisser refroidir et ajouter le mélange de
160 » kaolin
120 » eau saturée de sel marin
500 » épaississant alcalin.
1 ko.

Échantillon 2.

Noir : Noir immédiat NLS conc.: composition de la couleur comme pour l'échantillon I.

Gris : Bien délayer

5 gr. Noir immédiat NLS conc. avec
20 » glycérine, puis faire chauffer avec
50 » Pâte réductrice A pour impression à env. 50° C ; après refroidissement, ajouter le mélange de
80 » kaolin.
60 » eau saturée de sel marin et
785 » épaississant alcalin.
1 ko.

Échantillon 3.

Noir : Noir immédiat NLS conc.: composition de la couleur comme pour l'échantillon I.

Vert : Bien délayer

40 gr. Vert immédiat GG extra, brev. s. g. d. g., en pâte, avec un mélange de
300 » épaississant alcalin
40 » kaolin et
30 » eau saturée de sel marin ; ajouter ensuite
150 » Pâte réductrice A pour impression. La masse s'échauffe d'elle même à env. 35° C. Laisser refroidir et ajouter le mélange de
40 » kaolin
30 » eau saturée de sel marin et
320 » épaississant alcalin.
1 ko.

Échantillon 4.

imprimé sur tissu préparé au Béta-Naphtol.

Rouge : Paranitraniline C.

Bleu marine : Bien délayer

90 gr. Indone immédiat R conc., brev. s. g. d. g. avec
30 » soude caustique à 40° Bé et
50 » glycérine ; ajouter ensuite
150 » eau saturée de sel marin et chauffer quelque temps à 50–60° C. Laisser refroidir et ajouter le mélange de
80 » kaolin
60 » eau saturée de sel marin et
540 » épaississant alcalin.
1 ko.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 110. — Tome X — 1er Février 1906

LA TEINTURE SUR APPAREIL

SES AVANTAGES, SES INCONVÉNIENTS ET SES APPLICATIONS

Par M. F. GRAEBLING.

En première ligne, il faut classer la teinture en bourre et en ruban de cardes ; c'est la moins délicate des teintures ; une mise un peu plus foncée peut se mélanger avec une mise qui est un peu plus claire ; de même, une mise mal unie s'unit au cardage, lorsqu'il s'agit du coton en bourre et au diviseur et à l'assemblage lorsque c'est du ruban de cardes.

En deuxième ligne, il faut classer la teinture sur bobines croisées dites Alexandre ; c'est même sur ce genre que l'industriel devra porter toute son attention ; c'est ce genre qui est appelé à avoir le plus de succès ; les causes en seront expliquées plus loin.

En troisième ligne, la teinture sur cannettes, et en quatrième ligne la teinture sur écheveaux (matteau).

La teinture du coton en bourre est l'enfance de la teinture sur appareil ; elle n'exige pas autant d'unisson que les autres genres ; néanmoins elle a ses graves inconvénients, et par cela même que l'on ne regarde pas sur l'unisson. Quand un coton teint sur appareil en sort mal uni, cela vient de ce que les colorants n'étaient pas assez solubles, et de ce fait passent mal en appareil et se déposent en excès sur certaines parties du coton ; ce dépôt du colorant qui n'était pas dissous rend dures les parties du coton où il se trouve plaqué. Par conséquent, ce coton se travaille difficilement sur les cardes et à la préparation de la filature, ce qui n'arrive pas avec des colorants bien solubles, qui donnent toujours, et sur n'importe quel genre d'appareil, des teintures parfaitement unies, un toucher doux et spongieux, apte au cardage et à la préparation ultérieure du filé ; la teinture sur ruban de cardes se trouve dans le même cas.

La plupart des filateurs croient que le coton en bourre se travaillant mal au cardage est feutré ; c'est un tort, car il n'en est rien, le coton en bourre, en teinture, ne bouge pas, et comme il est pressé, il ne peut nullement se feutrer ; ce sont les parties de colorant insoluble qui collent les fibres et les rendent dures ; de feutrage, il n'y en a pas, et ce n'est que l'insolubilité du colorant qui est la cause du cardage imparfait.

La teinture sur bobines croisées et cannettes est bien autrement délicate. Cette teinture exige un unisson absolu et une nuance conforme à celle qui est demandée ; il faut que la teinture soit tranchée à fond, la teinture sur filé en écheveau se trouve dans le même cas ; pour ces teintures, il faut, plus que jamais, des colorants excessivement solubles ; c'est indispensable. Dans les nuances claires, on se tire presque toujours d'affaire ; mais sitôt que l'on dépasse 2 ou 3 % de colorant pour 100 kil. de coton, la solubilité du colorant se fait sentir.

C'est dans ces nuances foncées qu'apparaît l'habileté du teinturier ; il faut, et ceci est indispensable, qu'il rejette tous les colorants dont la solubilité lui est inconnue ; qu'il ne se fie aucunement sur les données des brochures tinctoriales et autres ; car il y a certains colorants qui pénètrent bien avec certains appareils et ne pénètrent pas avec d'autres ; en règle générale, s'il possède un colorant qui lui donne satisfaction, qu'il le garde et ne se laisse pas influencer pour en adopter un autre ; qu'il se pénètre bien de cette idée qui est la bonne : je sais ce que j'ai, et j'ignore ce que je vais avoir ; ceci est à peu près tout le secret de la teinture sur appareil.

En général, jusqu'à présent, de tous les appareils à teindre préconisés, il ne s'en trouve pas encore un d'idéal ; la plupart pèchent par le peu de rendement et justement, ce que l'on cherche, par les appareils, c'est d'obtenir le plus de rendement possible avec le minimum de main-

d'œuvre. Je ne veux pas entreprendre un examen de tous les différents genres d'appareils ni en faire la critique; à mon point de vue personnel, ce sont les appareils à circulation à bain continu qui devront avoir la préférence; la cause en est que, le bain n'ayant aucune discontinuation de circulation avec un colorant soluble, est forcé de pénétrer, de passer instantanément à travers la masse à teindre, si forte qu'elle soit pressée; je dirai même que plus la matière est pressée, plus on aura chance de réussir. Dans un espace de 1/4 m. c. je mets 100 kil. de coton sur bobines croisées, voire même dans le même espace 100 kil. de trame n° 4 dévidée, c'est assez pour faire comprendre que le coton est excessivement pressé; il est vrai que les bobines croisées que j'emploie sont montées sur de forts tubes de bois et non sur carton; comme ma caisse a deux compartiments, je tiens donc 200 kil. de coton dans un espace vide de 1/2 m. c. et cela depuis des années; il est vrai que pour fermer la caisse je me sers de marteaux à devant et de vis à pression énormes. Il est bien entendu que je ne me sers pas de sable, ni mousse, ni sciure de bois, etc., pour la teinture sur bobines; je ne mets que du coton, il n'arrive jamais que le coton ne soit pas pénétré; la raison, je l'ai dit plus haut, j'ai fait un choix de colorants solubles que j'ai appris à connaître, et je n'en démords pas. Rien que pour en donner une preuve, la majeure partie des teinturiers croient que tous les colorants noirs sulfines doivent pénétrer sur appareil, eh bien, c'est une grosse erreur; jusqu'à présent, le marché ne fournit que deux marques, et encore, il n'y a pas longtemps que le noir Immédiat NLS de la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes tenait à lui seul le record, et dernièrement la Société anonyme des Produits Fréd. Bayer et Cie, dans leurs usines de Flers par Croix (Nord) a lancé sur le marché un noir Katiguène TW extra qui marche de pair avec le NLS de la Manufacture Lyonnaise; un bon point à cette dernière qui est arrivée première à nous donner un noir sulfine assez soluble à toutes les exigences.

Ce sont les deux seuls produits qui puissent, pour noir, servir sur appareils à circulation de bain ininterrompu; combien d'industriels, — ils sont légion, — qui ont adopté ces appareils et les ont aussitôt rejetés, vu qu'ils ne connaissaient pas « le truc » de choisir leurs colorants. On s'est rejeté sur les imperfections de ces machines à bain continu, et, les pauvresses, ce n'était pas de leur faute! Je suis dans une maison où l'on fait la fantaisie, eh bien, je teins tout sur appareil, et l'on est pourtant difficile sur l'uni et sur la conformité de nuance, quand j'aurai dit que, dans cette maison, on emploie 600 sortes de retors fantaisie dans les articles et, qu'à chaque saison, les dessins sont changés, ce sera assez pour montrer que la teinture sur appareil a fait ses preuves.

Ces appareils à circulation de bain ininterrompu, à mon point de vue, ne sont que des simples filtres et rien autre chose; il est alors aisé de comprendre que les colorants doivent être tout à fait solubles et l'eau, tout à fait propre; il serait même préférable d'avoir de l'eau de puits, j'aimerai mieux avoir une eau dure, mais parfaitement claire, qu'une eau de rivière douce et non filtrée; de la dureté on peut toujours se rendre maître, tandis que l'eau de rivière, surtout au moment des pluies, charrie du sable et autres matières impalpables, ne pouvant s'apercevoir à l'œil nu, mais que l'on retrouve bien sur les cotons en sortant de l'appareil: que voulez-vous, c'est un filtre, et il accomplit malheureusement trop bien sa besogne; il est vrai que quand l'eau de rivière n'est pas trop sale un simple lavage fait disparaître le dépôt de sable et autres matières déposées sur le coton; mais dans le cas de grandes pluies continues, et selon les terrains, cet appareil, ou mieux dire ce filtre, donne un résultat déconcertant que même les forts savonnages n'arrivent pas à faire disparaître complètement; voilà pour les inconvénients de la teinture sur appareil.

Regardons maintenant les avantages; ils sont nombreux. Je laisse de côté la teinture sur cannettes; je n'y trouve pas d'économie sensible; il n'y a que la mise à mettre sur cannettes à compter; mais, d'un autre côté, cette économie est largement diminuée par la mise en caisse ou en appareil qui demande beaucoup plus de temps que de teindre la même mise en barque; il faut aussi compter avec les éboulages des cannettes soit en teinture, soit en séchant, et ceci occasionne des pertes de coton sensibles; et, ce qui est pire pour les métiers à tisser faisant des articles lourds genre armures, ces cannettes sont inemployables. J'arrive maintenant à la teinture en appareil sur bobines croisées; ici la mise en caisse se fait vite; 210 à 220 bobines fournissent le poids de 100 kil. Chaque industriel soucieux de son établissement devrait fournir à son teinturier des bobines croisées; tant pire si celui-ci n'est pas monté; il faudrait qu'il aille chez un autre, car c'est son avenir qui en dépend. Je vais prendre un prix moyen pour les numéros de filé, le n° 20 en chaîne par exemple remplira à peu près le but; chaque tisserand, selon les localités ou régions, paie plus ou moins le dévidage; en prenant pour base le prix de 16 francs par 100 kil. je me trouve à peu près dans la moyenne; or, sur bobines croisées, le dévidage est supprimé; ces bobines vont directement à l'ourdissoir; un industriel qui teint 1000 kil. par jour aura fait une économie de $10 \times 16 = 160$ francs; ça, c'est le premier gagné; en plus, au dévidage, il y a toujours un minimum de 1 % de perte selon les nuances à 3 francs le kil., cela fait $3 \times 10 = 30$ frs par jour à ajouter aux 160 frs $= 160 + 30 = 190$ francs; ces chiffres n'ont pas besoin de commentaires. En dehors

de cela, il y aura des mises de 200 kil. qui seront parfaitement conformes, tandis que dans la teinture sur barques on teint seulement 50 kil. à la fois; il est vrai que l'on livre autant que possible à la nuance demandée; mais l'œil exercé reconnaîtra bien les quatre fois 50 kil.; partant de ce principe, le travail est bien plus difficile qu'avec des mises de 200 kil.

Maintenant, autre chose; pour 200 kil. de coton teints sur appareil, je n'emploie que 800 litres de bain; il faudrait 5000 litres sur barque; Chaque industriel peut calculer le prix du charbon à employer pour chauffer au bouillon 5000 lit. d'eau; en dehors de cela il faut compter sur les longueurs de tuyautages d'eau et de vapeur qu'exige une teinture; la grandeur que l'emplacement des barques prend, la grandeur des sécheries, les perches à étendre, les bâtons à teindre, etc., etc., tandis qu'un petit local suffit à mettre trois appareils de 200 kil., un appareil de 100 kil. et un de 50 kil. Ce serait suffisant pour un établissement de teinture de moyenne importance; la production journalière serait de 2 250 kil. Un appareil de 200 kil. peut fournir, en changeant de nuances à chaque 200 kil., et en se tenant strictement à l'échantillon, 600 kil. en 10 heures de travail avec 2 hommes. Pour faire 600 kil. de teinture sur barques, il faut compter au minimum 12 hommes à 4 francs par jour $12 \times 4 = 48$ francs, tandis qu'à l'appareil on n'aura que 2 hommes $2 \times 4 = 8$, bénéfice net : 40 francs, ce qui fait, pour 1 000 kilog., 66 francs de bénéfice net par jour sur la main-d'œuvre; ces 66 francs d'économie sur la main-d'œuvre pour 1 000 kil. de coton, ajoutés aux 160 francs d'économie réalisée sur le prix de dévidage et les 30 francs de perte de coton résultant de ce dévidage, cela fait au total la jolie somme de $160 + 30 + 66 = 256$ francs par jour; on croit rêver et pourtant c'est rigoureusement exact. De plus, la surveillance sera plus facile, d'où plus efficace, car tout est réuni dans le même local.

Condé-sur-Noireau, 21 janvier 1906.

SUR QUELQUES COLORANTS NOUVEAUX

Par M. Léon LEFÈVRE.

1° CONDENSATION DU TÉTRAMÉTHYLDIAMINODIPHÉNYLMÉTHANOL AVEC LES ACIDES *p*.-SULFONIQUES DU PHÉNOL ET DE SES ÉTHERS (1)

La Farben-Fabriken vorm., F. Bayer et C°, dans la D. B. P. 58483, indique que le tétraméthyldiaminobenzhydrol se condense avec le phénol disulfonique obtenu par sulfonation du phénol, quand on opère la condensation en présence de SO^4H^2. Or, d'après nos expériences, l'action de l'hydrol sur le phénol *p*.-sulfonique ne paraît pas donner lieu à une leucobase, car nous n'avons jamais eu de couleur à l'oxydation par PbO^2.

Mais en opérant avec les éthers méthyliques et éthyliques du *p*.-sulfophénol, nous avons obtenu des verts.

La condensation s'effectue au bain-marie, en prenant de 5 à 10 fois le poids de SO^4H^2 à 66° B. Après plusieurs heures, on verse dans l'eau froide, sature par un alcali et précipite la leucobase complètement par le sel. On la purifie par cristallisation dans l'eau.

En oxydant par PbO^2 on a un vert qui teint la laine et la soie. Les teintures sur laine ne se décolorent pas par les alcalis faibles. L'ammoniaque concentrée fait une tache violette, mais le vert réapparaît *non altéré* quand NH^3 s'est évaporée.

En sulfonant cette couleur, on obtient de nouveaux verts plus bleuâtres, qui ont les mêmes propriétés.

Si on condense sur l'hydrol le mélange d'acides sulfoniques obtenus par l'action de SO^4H^2 à 40 % SO^3, sur l'anisol à 140° C., il se forme, à l'oxydation, des couleurs grise et verte. Cette dernière n'est plus sensible à l'ammoniaque.

L'acide sulfonique, très peu soluble dans l'eau obtenu en sulfonant à 140° C. avec SO^4H^2 à 40 % SO^3, le *p*.-sulfoanisol, ne paraît pas se condenser avec l'hydrol. A l'oxydation on n'a pas de couleur.

(1) Pli cacheté déposé à la Société industrielle, le 10 août 1895, par MM. A. Poirier et Léon Lefèvre, inscrit sous le n° 440, ouvert dans la séance du 1er septembre 1905.

2° ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE SUR LES PHÉNOLS ET LEURS DÉRIVÉS (1)

Nencki en faisant agir l'acide formique sur le phénol a eu l'*aurine*, en opérant avec la résorcine il a obtenu une matière colorante jaune, appelée *résaurine*. Dans les mêmes conditions, en faisant agir l'acide formique, à 75 %, sur le diméthyl-*m*.-amino-phénol, à 130-140° C., il se forme une matière colorante rouge, soluble dans l'eau en rouge avec une forte fluorescence jaune ressemblant à celle de la rhodamine.

Cette matière colorante teint la laine et la soie en rouge violacé, se rapprochant des nuances de la fuchsine S. Sur soie, ces teintures ne sont pas fluorescentes.

(1) Pli cacheté déposé à la Société industrielle, le 13 août 1895, par MM. A. Poirier et Léon Lefèvre, inscrit sous le n° 441, ouvert dans la séance du 1er septembre 1905.

Acide formique et acide β-résorcylique. — On prend : 1 gr. acide formique à 75 %; 2 gr. acide β-résorcylique ; 2 gr. $ZnCl^2$. Après une heure de chauffe à 145° C., il s'est dégagé un peu de CO^2 et ne s'est pas formé de matière colorante. On continue à chauffer pendant 3 heures, il se dégage CO^2 et la masse est à peine colorée.

Acide formique et acide salicylique. — On chauffe une heure à 140-145° C. 1 gr. acide formique à 75 %; 2 gr. acide salicylique ; 2 gr. $ZnCl^2$.

Il se dégage un peu de CO^2, la masse n'est pas colorée et sent légèrement le phénol. On continue à chauffer 3 nouvelles heures. Il se dégage CO^2 et on n'observe aucune réaction colorée.

Acide formique et p.-crésol. — Nencki dit qu'en chauffant ces deux corps à 140° C. en présence de $ZnCl^2$, il se fait un corps qui se dissout dans les alcalis avec une coloration *rouge fuchsine*.

Ce fait était en contradiction avec ce que nous savons sur la constitution des corps colorés du triphénylméthane qui possèdent tous leurs groupes salifiables, en para du C. central.

Nous avons répété les expériences de Nencki avec du para crésol pur. Nous n'avons obtenu *aucune réaction colorée*.

De plus, Nencki, pour expliquer la formation de couleurs avec l'acide formique, — car théoriquement il ne devrait se faire que des *leuco-dérivés*, — dit que l'oxygène de l'air transforme le leuco-dérivé en couleur. Or nous avons obtenu des couleurs directement soit en opérant dans le vide, soit en opérant dans un gaz inerte.

L'oxygène de l'air ne semble donc pas jouer un rôle dans la production de ces couleurs : le mécanisme de la réaction doit être autre, il reste encore inconnu.

Hexabromorésaurine. — On met 1 gr. 7 résaurine en suspension dans 40 c. c. d'alcool ; on ajoute 1 c. c. Br. (2 gr. 9 correspondant à 6 Br. plus un léger excès) ; puis chauffe 2 heures au bain-marie en présence de 0 gr. 60 de chlorate de potasse. On précipite par l'eau, filtre, lave, dissout dans la quantité théorique de CO^3Na^2 et précipite par NaCl. Le précipité recueilli est dissous dans l'alcool ; la solution filtrée est évaporée à sec. On a ainsi un corps à éclat metallique, se dissolvant dans l'eau en rouge et teignant la laine et la soie en rose plus violacé, mais un peu moins fluorescent.

Ce corps se comporte tout à fait comme une éosine dont il a l'éclat et la nuance.

SUR LA RÉTROGRADATION ET LA COMPOSITION DES AMIDONS NATURELS AUTRES QUE LA FÉCULE (1)

Par M. Eugène ROUX.

Dans une note précédente (2), nous avons établi, M. Maquenne et moi, que la fécule de pommes de terre est un mélange de deux substances principales. L'une, que nous appelons *amylose*, ne diffère de l'ancienne amylo-cellulose des auteurs que par son plus grand état de pureté ; c'est elle qui forme la majeure partie du grain de fécule naturel, qui lui donne la propriété de bleuir par l'iode et qui se change en maltose par saccharification diastasique. L'autre substance, que nous avons provisoirement appelée *amylopectine*, est celle qui donne à l'empois sa consistance mucilagineuse : sous l'action du malt, elle se dissout et se dextrinifie, sans paraître fournir de sucres, au moins dans les conditions ordinaires ; sa véritable nature chimique et la proportion dans laquelle elle se trouve mélangée à l'amylose nous sont également inconnues.

C'est au moyen de ces considérations que nous avons expliqué pourquoi la diastase ne transforme qu'incomplètement l'empois de fécule en maltose, tandis qu'au contraire l'amylose pure donne un rendement en sucre presque quantitatif.

Nous avons également fait connaître la méthode qui permet d'extraire l'amylose des empois de fécule, par rétrogradation spontanée, et de l'amener à un état de pureté sensiblement complète ; nous nous proposons d'exposer dans cette note les résultats que nous avons obtenus en étudiant de la même manière les autres amidons naturels.

Nous avons d'abord reconnu que tous les empois, quelles que soient leur consistance et l'origine de l'amidon qui sert à les préparer, rétrogradent par le repos à basse température comme l'empois de fécule, et d'autant plus vite qu'ils sont plus concentrés. Le phénomène de la rétrogradation est donc, ainsi qu'on pouvait le prévoir, d'ordre absolument général.

Nous avons ensuite déterminé le rendement en maltose que fournissent ces différents empois par saccharification diastasique, en nous plaçant dans les conditions que l'on admet actuellement être les plus favorables à sa production.

On a opéré sur des empois renfermant 0 gr. 35 d'amidon pour 30 c. c. d'eau, gélifiés soit dans l'eau bouillante à 100°, soit au bloc, en tube scellé, par une chauffe de 15 minutes à 120° ou 150°. Les saccharifications ont été faites par addition de 5 c. c. d'extrait de malt, obtenu par

(1) *C. R. Acad. sciences*, 1906, t. CXLII, p. 95.

(2) Maquenne et Roux, *C. R. Acad. sciences*, t. CXL, p. 1303. (Voir *R. G. M. C.*, t. 9, n° 104, p. 245.)

maceration de 10 gr. de malt moulu dans 100 gr. d'eau distillée pendant 1 heure. Le malt a été ajouté aussi tôt que possible, de manière à éviter tout phénomène de rétrogradation ; les fioles ont été chauffées simultanément pendant 5 heures à 56°, puis abandonnées à elles-mêmes jusqu'au lendemain, en présence de toluène comme antiseptique.

Après avoir dosé le maltose dans une portion des liqueurs filtrées, on a additionné celles-ci de 1,5 % d'acide sulfurique ; puis on les a chauffées pendant 30 minutes à 120°, et l'on a dosé le glucose total produit, de manière à connaître le poids réel de l'amidon solubilisé sous l'influence de l'amylase.

Les amidons de riz et de maïs, étudiés dans ce travail, sont des produits commerciaux ; ceux de blé et de pois ont été préparés au laboratoire avec les farines correspondantes. Les uns et les autres ont été lavés soigneusement à l'eau ordinaire et tamisés.

	Maltose % d'amidon solubilisé $\left(\frac{M}{A}\right)$.		
Empois préparés à...	100°	120°	150°
Fécule	83,0	»	82,8
Maïs	85,3	85,1	86,0
Blé	»	»	87,1
Riz	85,2	83,8	83,8
Pois	83,8	82,2	82,9
Manioc (1)	81,5	79,1	79,1

En préparant des empois à 120° et surtout à 150°, on se proposait de solubiliser la partie de l'amylocellulose qui aurait pu s'y trouver à l'état non saccharifiable, comme dans l'amidon rétrogradé. Cette hypothèse n'était pas fondée, puisque la proportion de maltose est restée sensiblement constante, même plutôt un peu plus forte à 100° qu'à 150°, par rapport au poids de l'amidon dissous.

Les résultats ci-dessus mentionnés montrent que les divers amidons et fécules naturels renferment une quantité d'amylose sensiblement égale à celle que l'on rencontre dans la fécule de pommes de terre ; il nous restait à établir que cette amylose est partout une seule et même matière.

A cet effet, nous avons soumis à la rétrogradation les emplois des divers amidons précédents, puis, par la méthode que nous avons décrite dans une Communication précédente (*Comptes Rendus*, t. CXL, p. 440), nous en avons extrait l'amylose, et nous l'avons purifiée par plusieurs traitements successifs à l'eau surchauffée, vers 150°.

Tous les produits obtenus présentent le même aspect microscopique qu'offre l'amidon artificiel dérivé de la fécule. Comme celui-ci, ils sont saccharifiables en totalité par le malt quand ils ont été d'abord dissous dans l'eau à 150°. En dosant le maltose obtenu et rapportant ce nombre à la quantité de matière sèche dissoute, calculée comme précédemment en amidon, nous avons obtenu les chiffres suivants, qui sont à peu près égaux :

	Maltose % d'amidon solubilité $\left(\frac{M}{A}\right)$.
Fécule	100,2
Blé	101,9
Riz	100,2
Pois	100,1
Manioc	102,0

En résumé, nous pouvons dire que tous les amidons naturels examinés par nous sont essentiellement constitués par de l'amylose, comme la fécule ordinaire, et qu'ils en renferment à peu près la même proportion. La propriété qu'ils possèdent de former des empois avec l'eau bouillante montre qu'ils renferment en outre de l'amylopectine.

Toutes les observations faites jusqu'à présent sur la fécule sont donc applicables aux autres amidons naturels.

QUELQUES ACTIONS LIQUÉFIANTES ET SACCHARIFIANTES SUR L'EMPOIS D'AMIDON (2)

Par M. P. PETIT.

La récente Communication de M. J. Wolff : *Sur quelques composés minéraux qui peuvent jouer le rôle de diastase liquéfiante du malt*, m'engage à signaler un certain nombre d'essais que je me proposais de compléter avant de les publier.

Les infusions de malt se comportent vis-à-vis la teinture de gaïac comme des solutions de combinaisons ferreuses et ferriques, ou manganeuses et manganiques ; le fer est certain, car si l'on incinère les flocons coagulés par ébullition de 1 litre d'infusion de malt à 10 %, on y peut doser du fer : 0 millig. 5, tandis que le manganèse ne se montre que comme traces.

J'ai constaté d'abord que les combinaisons ferriques ou manganiques de l'infusion de malt pouvaient être réduites par l'hydrogène. On opère dans une atmosphère de ce gaz et en ajoutant un volume connu de soude titrée à l'infusion contenant déjà des copeaux d'aluminium ; après quelques instants, une addition d'acide acétique neutralise exactement la soude ajoutée, puis on fait arriver la teinture de gaïac. Aucune coloration ne se produit, alors qu'on en avait une forte avec l'infusion de malt initial ; mais avec une goutte d'eau oxygénée, une forte teinte

(1) Échantillon très pur obligeamment offert par M. Dybowsky, à qui nous sommes heureux de pouvoir adresser nos plus sincères remerciements.

(2) *C. R. Acad. sciences*, 1905, t. CXLI, p. 1247.

bleue apparaît dans le liquide réduit. Celui-ci n'a plus d'action ni liquéfiante, ni saccharifiante.

Inversement, si l'infusion de malt donne une réaction faible au gaïac seul, et qu'on lui injecte de l'air après l'avoir légèrement alcalinisée, puis qu'on revienne à l'acidité initiale, on a au gaïac une teinte bleue beaucoup plus forte qu'avant l'oxydation. Si les opérations sont faites très rapidement et que l'acide employé soit l'acide lactique, le liquide liquéfie encore l'empois mais ne saccharifie plus; l'acide chlorhydrique ne laisse qu'une liquéfaction très réduite, et l'acide citrique l'annule entièrement.

L'acide citrique empêche d'ailleurs la coloration bleue du gaïac et le citrate de fer ne la donne que très mal.

J'ai été ainsi conduit à essayer l'action des oxydes de fer ou de manganèse en présence soit d'albumine, soit d'infusions végétales dépourvues par elles-mêmes d'action liquéfiante et saccharifiante.

Une solution d'albumine sèche du commerce à 0,25 % est agitée avec un mélange à parties égales d'oxydes ferreux, ferrique et manganeux, puis filtrés. Au bout de quelque temps, le liquide se colore et se trouble. On filtre de nouveau et ce second filtrat donne avec la teinture de gaïac les mêmes réactions que l'infusion de malt, et 1 c. c. liquéfie, à 20° en 1 heure, 10 c. c. d'empois de fécule à 2 %. Si on ajoute au liquide de l'asparagine environ 2 milligr. à 3 milligr. pour 100 c. c., on observe une liquéfaction plus rapide et une saccharification légère. Au bout de 24 heures, celle-ci est très notable et conduit à 0,05 de maltose pour les 10 c. c. d'empois utilisés.

De même, une solution d'albumine à 2 % additionnée de 2 milligr. d'acide lactique pour 100 c. c., puis agitée avec un mélange d'oxydes ferreux et ferrique, donne, à 1 c. c. pour 10 c. c. d'empois, une saccharification sensible et une liquéfaction totale en moins de 1 heure à 20°.

De même encore l'albumine à 0,50 %, additionnée pour 100 c. c. de 3 milligr. d'acide lactique, puis agitée avec un mélange d'oxydes ferreux et ferrique dans un courant d'acide carbonique, donne, avec addition au liquide séché de 30 milligr. d'asparagine pour 100 c. c., une liquéfaction totale à 20° et une saccharification sensible.

La durée de liquéfaction varie suivant l'acidité initiale et la quantité d'asparagine ajoutée au liquide filtré.

On obtient d'ailleurs pour la dose optima d'asparagine des chiffres variables suivant l'albumine employée, car celle-ci est plus ou moins acide et quelquefois même alcaline.

L'infusion aqueuse froide de farine de féverolles ne liquéfiait ni ne saccharifiait l'empois de fécule à 2 %. En ajoutant de l'acide lactique à dose de 1 milligr. pour 100 c. c., ou en agitant l'infusion avec de l'oxyde ferrique fraîchement précipité, on obtient la liquéfaction à 20° en moins de 1 heure et une légère saccharification de l'empois.

SUR UNE RÉACTION TRÈS SENSIBLE DE LA FORMALDÉHYDE ET DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE

ET QUI EST AUSSI UNE RÉACTION DE COLORATION DES MATIÈRES ALBUMINOIDES (1)

Par M. E. VOISENET.

Lorsqu'on traite une matière albuminoïde en dissolution ou en suspension dans l'eau par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique très légèrement nitreux, et en présence de traces d'aldéhyde formique, on produit la condensation d'une matière colorante dont la couleur varie du rose violacé faible au bleu violacé foncé, selon la proportion de formaldéhyde réagissante : ces colorations rappellent celles des solutions de permanganate de potasse à diverses concentrations.

Pour répéter cette réaction, il faut d'abord se procurer les réactifs suivants :

1° Solution d'azotite de potasse pur à 3 gr. 6 %;

2° Acide chlorhydrique pur et concentré ($d = 1,18$) auquel on ajoute par litre 1/2 c. c. de la solution précédente (soit 1 centigr. d'NO^2H par litre);

3° Solution à 1/20, de formol du commerce à 40 %.

Avec ces réactifs on peut opérer comme il suit en prenant à titre d'exemple l'albumine du blanc d'œuf, qui est la matière albuminoïde la plus usuelle.

Si cette albumine est à l'état solide, on la pulvérise finement et on en introduit une pincée (1 décigr. environ) dans un tube à essai, on ajoute 2 à 3 c.c. d'eau, une goutte de la solution de formol à 1/20, puis on additionne la liqueur de trois fois son volume d'acide chlorhydrique nitreux; après mélange et dissolution, on obtient presque instantanément et à froid une coloration d'abord rose, qui devient ensuite rose violacé, puis finalement d'un beau bleu violacé intense au bout de cinq minutes environ; si on opère avec un blanc d'œuf, on le bat et on le dilue à 100 c. c. desquels on prélève 2 à 3 c.c. que l'on traite comme précédemment. Dans ces deux essais, la liqueur acide réagissant

(1) *Bull. Soc. chim. Paris*, 1905, p. 1198.

sur l'albumine représente de l'acide chlorhydrique dilué au titre 3/4 : avec des dilutions plus grandes, la réaction se produit encore, mais d'autant plus lentement que l'acide est plus faible, et même on ne l'obtient plus avec l'acide au 1/5; l'emploi d'un acide de concentration supérieure au titre 3/4 est à peine plus avantageux pour la rapidité de la réaction et peut priver de la possibilité de la produire commodément avec une matière albuminoïde dissoute en exigeant la saturation de la liqueur préalablement nitrée et formolée par un courant de gaz chlorhydrique.

Dans les essais qui vont suivre, nous emploierons l'acide chlorhydrique dilué au titre 3/4, cette dilution s'opérant dans l'expérience elle-même avec l'eau tenant en dissolution ou en suspension la matière albuminoïde; cet acide sera généralement employé à deux titres différents de nitration selon le degré de formolisation de l'albumine : l'un, défini précédemment (1 centigr. d'NO^2H par litre), correspond à l'acide que nous appellerons acide chlorhydrique nitreux N; l'autre (1/2 centigr. d'NO^2H par litre) sera représenté par l'acide que nous désignerons par l'abréviation acide chlorhydrique nitreux N/2 : ces conditions de dilution et de nitration ont été reconnues comme étant les plus favorables à l'étude et aux applications de la réaction.

Les observations essentielles auxquelles donne lieu l'étude de cette réaction sont les suivantes :

1° *Toutes choses égales d'ailleurs, la chaleur favorise l'apparition de la coloration.*

Plusieurs des essais qui vont suivre seront réalisés à la température de 50°, qui nous a paru être la plus convenable ; cette température suffit, en effet, pour obtenir, dans un temps relativement très court, une coloration nette, même avec une dose infinitésimale de formaldéhyde.

2° *L'acide chlorhydrique nitreux et à la dilution 3/4 agissant seul sur l'albumine ne produit pas cette réaction.*

Toutefois, avec un acide très faiblement nitreux comme le sont nos acides N et N/2, et lorsque la solution albumineuse est relativement riche et contient pour 100 parties, 2, 3, 4, 5 parties ou davantage d'albumine, cette solution prend selon sa richesse une très-légère coloration rose ou rose violacé sous l'action de l'acide, au bout d'un temps variable et d'autant plus court qu'elle est plus concentrée en albumine et l'acide moins nitreux, mais comprenant toujours plusieurs heures si la réaction se fait à la température ordinaire : cette coloration est toujours faible, quelle que soit la durée, et n'est souvent visible que sous une grande épaisseur en l'observant suivant l'axe du tube qui contient la solution.

Ainsi, en opérant à froid avec des solutions d'albumine à 3 et 5 %, l'acide chlorhydrique nitreux N produit : avec la première, une teinte rosée perceptible seulement après six heures de contact environ; avec la seconde, une teinte rose violacé visible au bout de quatre heures; tandis qu'en présence d'une goutte de formol à 1/20, on obtient, dans les mêmes conditions avec l'une et l'autre et en moins de cinq minutes, un maximum de coloration correspondant à une teinte bleu violacé très vive.

L'élévation de température favorise également l'apparition de cette légère coloration que donne à la longue l'HCl nitreux agissant seul sur l'albumine : ainsi, à la température de 50° et avec la solution d'albumine à 3 % de l'expérience précédente, on commence à percevoir dans l'axe du tube, après une demi-heure de réaction, une faible coloration rougeâtre, alors que, dans les mêmes conditions et en présence d'aldéhyde formique, on obtient instantanément une coloration bleu violacé très éclatante.

Ces faibles colorations dues à l'action de l'HCl sur l'albumine se produisent d'autant mieux que l'acide est moins nitreux et sont détruites par un excès même faible d'acide azoteux : c'est ainsi qu'avec l'acide nitreux N/2 on les obtient plus facilement qu'avec l'acide N, et elles ne se produisent plus avec un acide deux fois plus nitreux que ce dernier, mais sont remplacées par des colorations jaunâtres.

Ajoutons qu'avec une solution albumineuse moins riche que les précédentes et contenant pour 100 parties, 1,5, 1, 0,5 partie d'albumine, on n'obtient jamais par l'emploi des acides chlorhydriques nitreux N/2 ou N qu'une teinte jaune rougeâtre ou jaunâtre, quelle que soit la durée de la réaction et même à 100°, tandis qu'en présence d'une trace de formaldéhyde on obtient la teinte bleu violacé.

La réaction colorée que produit l'HCl faiblement nitreux agissant seul sur l'albumine n'est donc nullement comparable à celle qu'il produit sur la même substance en présence de l'aldéhyde formique; elle en diffère :

1° Par le temps nécessaire à sa production, qui est beaucoup plus long ;

2° Par l'intensité de la coloration qui reste toujours faible, quelle que soit la durée ;

3° Par la nature même de cette coloration dans les solutions faibles en albumine.

Mais, la réaction qui fait l'objet de cette étude est très sensible pour la formaldéhyde et peut être avantageusement utilisée pour déceler des traces de ce produit. Or, s'il n'y a pas lieu de se préoccuper de la seule action de l'HCl dans une expérience de cours destinée à la reproduction de cette réaction et où l'on est toujours libre d'ajouter la dose de formol nécessaire pour obtenir l'intensité maxima de coloration, dose toujours minime, il n'en est plus de même lorsqu'on veut reconnaître par cette réaction des doses infinitésimales de ce produit, reconnais-

sance qui peut se traduire alors par une faible coloration rosée analogue à celle que peut donner au bout d'un temps beaucoup plus long l'albumine non formolée. Dans ces cas de dilution extrême où la prudence recommande d'opérer par comparaison, l'action de l'acide seul peut alors entrer en ligne de compte, et c'est pourquoi nous avons tant insisté sur ce point.

3° *Cette réaction est très sensible pour l'aldéhyde formique.*

Pour nous en rendre compte, nous avons fait avec des blancs d'œuf une solution albumineuse à 2 °/₀, avec laquelle nous avons préparé quatorze échantillons formés aux titres respectifs suivants : 1/1000 (1 c.c. de formol à 40 °/₀ pour 1000 c.c. de solution d'albumine), 1/10000, 1/20000, 1/50000, 1/100000, 1/250000, 1/500000, 1/1000000, 1/1500000, 1/2000000, 1/3000000, 1/5000000, 1/10000000; puis aussitôt après formalisation nous avons traité 5 c.c. de chacune de ces liqueurs par 15 c.c. d'acide chlorhydrique nitreux et à la température ordinaire. Cet acide a été employé aux deux degrés de nitration N et N/2 selon le degré de formolisation de l'albumine : pour les solutions formolées à un titre supérieur ou égal à 1/100000, nous avons employé l'acide N et pour les solutions formolées au-dessous du titre 1/100000 l'acide N/2; nous verrons, en effet (paragraphe 5), que, pour obtenir un maximum d'intensité de coloration avec des quantités données d'albumine et de formaldéhyde, il faut une proportion également déterminée d'acide azoteux, laquelle varie dans le même sens que la quantité d'aldéhyde : c'est pour assurer suffisamment cette correspondance entre l'acide azoteux et le formol en quantité progressivement décroissante dans ces essais, et sans trop multiplier le nombre des réactifs, que nous avons adopté l'emploi de ces deux acides, dont l'un est moitié moins nitreux que l'autre.

Nous avons versé les liqueurs chlorhydriques obtenues dans des tubes à essai rangés par ordre sur le porte-tube : le premier tube correspondant à la solution formolée au 1/1000 prend immédiatement une teinte violacée qui au bout de 5 minutes environ a atteint son maximum de coloration, laquelle est bleu violacé foncé; après 15 minutes environ le cinquième tube correspondant à la solution formolée au 1/100000 possède également une coloration bleu violacé dont le maximum est atteint au bout de 1 heure; les tubes intermédiaires ont la même teinte, dont l'intensité va en décroissant graduellement avec la dose de formol en même temps que croît la durée nécessaire pour obtenir le maximum de coloration dans chacune des solutions.

A partir de cette dilution au 1/100000, le bleu violacé, passe successivement par le violet, le rose violacé, puis le rose au fur et à mesure que décroît la quantité de formol; le temps nécessaire à l'apparition de la coloration continue à croître et ce n'est qu'au bout de 2 heures environ que l'on aperçoit une coloration rose en regardant suivant l'axe du tube correspondant à la solution formolée au 1/3000000; dans les mêmes conditions la même solution d'albumine, soumise à la seule action des acides chlorhydriques N ou N/2, reste incolore et prend seulement une légère coloration jaune rougeâtre ou rosée au bout d'un temps plus long.

Pour favoriser l'apparition de la coloration dans les autres tubes demeurés jusqu'alors incolores, nous les avons chauffés au bain-marie à 50° en leur adjoignant un tube témoin contenant la solution chlorhydrique N/2 d'albumine non formolée. Les tubes correspondant aux titres les moins faibles se sont rapidement nuancés de rose, et après 20 minutes nous avons pu reconnaître encore cette teinte en regardant suivant l'axe du tube correspondant à la dilution à 1/10000000, alors que, dans les mêmes conditions de température, de durée et d'observation, le tube témoin est resté incolore.

En résumé cette réaction permet de reconnaître le formol dans une solution d'albumine formolée au 1/10000000 en opérant dans un simple tube à essai; on pourrait reculer encore cette limite en observant la réaction dans des tubes plus longs d'après une méthode bien connue.

Ajoutons que cette sensibilité décroît au fur et à mesure que croît le temps qui sépare le moment de la formolisation de celui de l'essai, par suite de réactions spéciales entre la formaldéhyde et l'albumine; mais cette décroissance est relativement lente et, 48 heures après la formolisation, on peut reconnaître encore nettement le formol dans la solution d'albumine formolée au 1/1000000.

4° *Pour des quantités données d'albumine et d'acide azoteux, l'intensité de la coloration croît avec la dose de formaldéhyde ajoutée, passe par un maximum et décroît ensuite pour devenir nulle lorsque cette formaldéhyde est en grand excès.*

Dans les essais précédents, nous avons vu croître régulièrement l'intensité de la coloration depuis le titre formolique inférieur 1/10000000 jusqu'au titre supérieur 1/1000. Il était intéressant de suivre les variations d'intensité de cette coloration en continuant à faire croître la quantité de formol, celles d'albumine et d'acide azoteux restant invariables; dans ce but, nous avons préparé avec la solution albumineuse à 2 °/₀ des liqueurs de plus en plus riches en formol et correspondant aux titres respectifs suivants : 1/500, 1/100, 1/50, 1/25, 1/10, 1/2.

Ces liqueurs traitées comme précédemment avec l'HCl nitreux N donnent les colorations suivantes d'intensités régulièrement décroissantes : la 1re (1/500) bleu violacé, la 2e rose violacé, la 3e rose vif, la 4e rose pâle, la 5e rose

très faible; la 6e (1/2) ne donne pas de coloration, quelle que soit la durée. Ces résultats associés à ceux du paragraphe précédent, justifient l'enoncé de celui-ci.

En répétant tous ces essais avec des solutions d'albumine de titre supérieur ou inférieur à 2 %, les résultats sont semblables aux précédents.

5° *Cette réaction est très sensible pour les produits nitreux et ne se produit plus avec un acide contenant un excès même faible d'acide azoteux.*

Ainsi avec un acide chlorhydrique cinq fois plus nitreux que l'acide N, c'est-à-dire contenant 5 centigr. d'NO^2H par litre, on ne peut plus reproduire les colorations des expériences précédentes obtenues avec des solutions d'albumine relativement riches; de plus, avec des solutions faibles en albumine (0,2 ou 0,1 %) et même avec une dose convenable de formol, l'HCl nitreux N ne donne plus de coloration; ce refus n'est pas dû à l'impossibilité de la production de la réaction avec une si petite quantité d'albumine, mais à la dose excessive quoique minime des produits nitreux par rapport à l'albumine et à la formaldéhyde présents dans ce cas particulier de la réaction, qui peut, en effet, être réalisée avec un acide moins nitreux; ainsi, en ajoutant à 5 c. c. de solution d'albumine à 0,2 % une goutte de formol à 1/1000 et 15 c. c. d'HCl nitreux au titre 1/10000000 évalué en NO^2H, on obtient après 10 minutes à la température de 50° une coloration bleu violacé très nette dont l'intensité maxima est atteinte au bout d'une 1/2 heure; il en est de même avec une solution d'albumine à 0,1 %.

Sensibilité nitreuse. — Cette réaction est très sensible pour l'acide azoteux; mais, comme nous le verrons plus loin, elle se produit également avec d'autres agents d'oxydation; pour étudier la sensibilité de cette réaction pour cet acide, il est donc nécessaire de se procurer les réactifs, matière albuminoïde, formol, acide chlorhydrique, eau distillée, purs de tous corps oxydants; comme matière albuminoïde, nous avons employé successivement la caséine récemment précipitée du lait, purifiée à l'alcool et à l'éther, et une solution d'albumine faible obtenue en diluant un blanc d'œuf à 200 c. c. avec de l'eau distillée très pure.

Si, en particulier, on traite cette solution albumineuse comme la précédente à 0,2 % avec l'HCl nitreux à 1/10000000 et à la température de 50°, on obtient comme avec cette dernière et en quelques minutes une coloration bleu violacé; avec de l'acide nitreux au titre 1/100000000 la liqueur prend une coloration rose violacé nettement visible et qui est encore reconnaissable en l'observant suivant l'axe du tube lorsque le titre nitreux est descendu à 1/1000000000, alors que dans les mêmes conditions, mais avec un acide chimiquement pur, la liqueur reste incolore ou ne prend une légère coloration rosée qu'au bout d'un temps plus long, si les autres réactifs sont purs de tous corps oxydants.

L'HCl nitreux à ce dernier degré ne colore plus l'iodure de potassium ou de zinc amidonnés; cette réaction accuse donc pour l'acide azoteux une sensibilité plus grande que celle donnée par la mise en liberté de l'iode en présence de l'amidon; mais pas plus que cette dernière elle n'est caractéristique de cet acide.

6° *Cette réaction est également sensible pour l'albumine, dont un excès ne nuit pas à sa production.*

Parmi les expériences précédentes, celles produites avec des solutions faibles en albumine et des doses convenables de formol et d'acide azoteux peuvent l'être aussi bien avec des solutions beaucoup plus riches en albumine, les conditions de formolisation et de nitration restant identiques; un excès d'albumine ne nuit donc pas à la production de la réaction, mais il n'augmente pas par le seul fait de cette réaction l'intensité de la coloration obtenue en premier lieu avec une quantité moindre de cette substance réagissant avec des doses d'acide azoteux et de formaldéhyde convenables pour donner à cette coloration son intensité maxima; en d'autres termes, à des quantités respectivement déterminées et concordantes d'acide azoteux et de formaldéhyde correspond une quantité minima d'albumine suffisante pour donner à la réaction son intensité maxima de coloration.

Ce minimum d'albumine peut lui-même être faible sans que la réaction cesse de se produire. Nous venons de voir comment on peut l'obtenir avec une solution de cette substance à 0,2 ou 0,1 %; la coloration est encore appréciable par comparaison avec une solution à 0,02 %. Mais, pour se rendre compte de la sensibilité de la réaction pour cette matière, il est plus commode d'opérer sur de l'albumine solide. Si on introduit au fond d'un tube à essai quelques poussières d'albumine et si, après les avoir humectées avec une goutte de formol à 1/10000, on ajoute 10 gouttes d'HCl nitreux N, on obtient après quelques minutes, à la température de 50°, une belle coloration bleu violacé.

7° *L'acide sulfurique se comporte comme l'acide chlorhydrique dans la production de cette réaction.*

En faisant réagir sur un volume des solutions albumineuses formolées précédentes deux volumes d'acide sulfurique rendu nitreux comme l'acide chlorhydrique et ajouté goutte à goutte et en refroidissant, on observe les mêmes faits qu'avec ce dernier acide; en particulier, on

reconnaît qu'un excès de formol et surtout d'acide azoteux nuisent à la production de la réaction.

Cette réaction peut être très avantageusement utilisée pour la recherche des produits nitreux dans l'acide sulfurique; à ce point de vue, l'expérience montre qu'elle est plus sensible que celle donnée par la diphénylamine, ce que l'on pouvait soupçonner déjà en comparant la limite de sensibilité de cette base pour ces produits (1/10000000 en NO^3H) à celle cent fois plus réduite donnée par les essais chlorhydriques précédents.

8° *Cause de la réaction.*

Cette réaction doit être attribuée à la formation, en petite quantité, dans l'action des acides concentrés sur les matières albuminoïdes, des acides scatolglycocollique, scatolcarbonique, indolcarbonique et de leurs produits de décomposition, scatol et indol : c'est la condensation avec la formaldéhyde des produits d'oxydation de ces composés par l'acide azoteux qui fournit la matière colorante révélatrice de cette réaction.

En effet, si on introduit dans un tube à essai une goutte d'eau ayant séjourné sur un cristal d'indol, puis une ou deux gouttes de formol à 1/1000 et une douzaine de gouttes d'HCl nitreux N, on obtient au bout de quelques minutes à froid ou immédiatement à chaud une coloration bleu violet; dans cette expérience, la coloration fournie par l'indol est semblable à celle produite par les matières albuminoïdes elles-mêmes; ces deux réactions s'identifient encore par ces faits que l'acide sulfurique nitreux agit sur l'indol formolé comme l'acide chlorhydrique et qu'un excès de formol comme d'acide azoteux empêche dans l'un et l'autre cas la production de cette réaction colorée.

Cette coloration résultant de la condensation de l'indol et de la formaldéhyde en milieu oxydant peut encore être obtenue par l'expérience suivante : si on ajoute à la liqueur précédente contenant des traces d'indol et de formol une quantité correspondante d'acide azotique nitreux, on obtient une coloration violette à la place de la coloration rouge que donne le même réactif avec l'indol seul.

Le scatol se comporte comme l'indol, et cette réaction est très sensible pour l'une et l'autre substance; si on veut la reproduire avec le scatol, il suffit d'introduire au fond d'un tube à essai une parcelle infime de cette substance, d'ajouter 1/2 c. c. d'eau, une ou deux gouttes de formol à 1/1000, puis goutte à goutte deux volumes d'acide sulfurique rendu nitreux à raison de 1 centigr. d'NO^2H par litre pour déterminer au bout de quelques minutes la production d'une coloration violette; le scatol, le formol et l'SO^4H^2 pur réagissant seuls dans les mêmes conditions donnent une liqueur jaune.

9° *La plupart des substances protéiques donnent cette réaction.*

La sérine, la globuline et la fibrine du sang; la caséine, la lactalbumine et la lactoglobuline du lait; la myosine du muscle, la nucléine du cerveau, les acidalbumines, les alcalialbumines, les albumoses, la vitelline du jaune d'œuf, la chondrine; les matières albuminoïdes d'origine végétale, la légumine, la conglutine, le gluten; les toxalbumines telles que la ricine se comportent comme l'ovalbumine; l'hémoglobine donne une coloration rouge violacé.

La réaction ne réussit pas avec la kératine, la gélatine et la peptone pure.

En cherchant à reproduire cette réaction avec des peptones d'origines diverses, nous avons pu observer les faits suivants : les peptones purement pepsiques, à base d'albumine du muscle, obtenues par une digestion suffisante ou même prolongée en milieu chlorhydrique et pures d'albumoses, ne donnent pas cette réaction colorée; elle est, au contraire, bien marquée avec la peptone obtenue par autodigestion prolongée en milieu acide de la muqueuse stomacale : avec les peptones trypsiques, également pures d'albumoses, cette réaction est toujours très manifeste, soit avec une peptone obtenue par autodigestion du pancréas, soit avec des peptones de chair musculaire obtenues par digestion longue ou courte en milieu neutre.

En résumé, en mettant à part les peptones obtenues par autodigestion des tissus sécrétoires du tube digestif (estomac, pancréas, intestin) qui donnent toutes cette réaction, les peptones trypsiques de chair musculaire nous ont toujours donné, et souvent avec intensité, la même réaction colorée que nous n'avons pu reproduire avec les peptones purement pepsiques de même origine, les conditions de peptonisation étant identiques, à part celles relatives à la nature du ferment et à la réaction du milieu où il agit.

La réaction en question signale donc une différence déjà plusieurs fois reconnue, entre les digestions pepsique et pancréatique des albuminoïdes et résultant de l'inégale activité sur ces matières de la pepsine et de la trypsine, la seconde étant beaucoup plus énergique et pouvant provoquer des décompositions plus profondes que la première. On a attribué cette différence à la présence dans les digestions trypsiques de dérivés des albumines dont les principaux sont : tyrosine, leucine, acide aspartique, acide glutamique, arginine, lysine, phénol, scatolglycocolle, scatol, indol; dérivés provenant d'un supplément d'action du ferment trypsique, lequel, après avoir peptonisé les albumines, décomposerait ultérieurement les peptones en donnant les composés précédents, en particulier la tyrosine et la leucine.

Ces deux acides amidés et d'autres dérivés des albumines ne donnent pas la réaction colo-

rée dont il s'agit : son attribution à l'indol, au scatol et, sans doute, à leurs générateurs, telle qu'elle résulte des expériences du paragraphe 8, d'une part, la négation de cette réaction avec les peptones purement pepsiques, au moins en ce qui concerne les peptones d'albumine du muscle qui ont servi à ces essais, le résultat invariablement positif obtenu avec les peptones trypsiques de même origine, d'autre part, sont autant de considérations qui, en établissant un caractère différentiel entre ces deux variétés de peptones, viennent confirmer la présence de composés indoliques et scatoliques dans les digestions pancréatiques, et rendent vraisemblable l'analogie entre la digestion trypsique des albumines *in vitro* et celle qui se produit normalement dans l'intestin.

10° *La plupart des aldéhydes ne donnent pas cette réaction.*

Nous n'avons pu la reproduire en opérant sur des matières albuminoïdes diverses avec des solutions faibles ou concentrées des aldéhydes proprements dits ou corps possédant la fonction aldéhyde suivants : acétaldéhyde et ses polymères, chloral, aldéhyde propylique, isobutylique, isoamylique, œnanthylique, acroléine, glucose, aldéhyde benzylique, cinnamique, furfurol; en présence de ces corps, les solutions albumineuses obtenues avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique modérément dilué et nitreux restent incolores ou deviennent jaunâtres, sauf celles contenant de l'acroléine ou de la benzaldéhyde qui prennent des colorations bleu verdâtre ou bleu indigo, différentes de la coloration violette donnée par la formaldéhyde; toutefois, l'aldéhyde salicylique et d'autres aldéhydes phénols donnent cette réaction.

11° *Cette réaction n'est pas caractéristique pour l'acide azoteux.*

D'autres corps oxydants tels que : chlore, brome, iode, eau oxygénée, acide azotique, sels ferriques, etc., agissant sur les solutions chlorhydrique ou sulfurique d'albumine formolée, produisent la même coloration que l'acide azoteux, et cette réaction est également très sensible pour la plupart de ces substances, en particulier pour l'acide nitrique.

Sensibilité nitrique. — La réaction en question est tellement sensible pour cet acide qu'il suffit des traces de nitrates contenues dans un tube lavé à l'eau ordinaire et non rincé à l'eau distillée pour obtenir une coloration.

Pour étudier cette sensibilité, il est indispensable d'avoir, comme pour l'étude de la sensibilité nitreuse, les réactifs, albumine, formol, acide sulfurique, purs de tous corps oxydants et de se servir de tubes bien lavés à l'eau distillée; comme matière albuminoïde, nous avons employé successivement la caséine et une solution d'albumine obtenue en diluant un blanc d'œuf à 200 c. c., comme dans l'étude de la sensibilité nitreuse. Si, en particulier, on ajoute à 1 ou 2 centigrammes de caséine introduite dans un tube à essai, d'abord 1 c. c. d'eau distillée, puis une goutte de formol à $\frac{1}{1000}$ et ensuite goutte à goutte, en agitant et en refroidissant 2 c. c. d'SO^4H^2 pur, on n'obtient, même au bout d'un certain temps, qu'une liqueur incolore, si les réactifs sont purs ; au contraire, si après l'addition de formol on ajoute une goutte d'une solution d'NO^3K à 0 gr. 35 par litre, ce qui correspond à environ $\frac{1}{100000}$ d'NO^3H, on obtient immédiatement, dans les mêmes conditions, une coloration bleu violacé intense. En remplaçant dans l'expérience précédente l'eau distillée par l'eau de Dijon dont la teneur en nitrates correspond en moyenne à 0 gr. 002 d'NO^3H par litre (soit $\frac{1}{500000}$ d'NO^3H) et, sans autre addition nitrique, la réaction est également très nette : on peut ainsi reconnaître $\frac{1}{20000000}$ d'NO^3H à l'aide de cette réaction qui est plus sensible que celle donnée par la diphénylamine ($\frac{1}{1000000}$); avec une aussi faible teneur, il est nécessaire d'opérer par comparaison, la matière albuminoïde prenant elle-même à la longue une légère coloration sous l'action de l'acide sulfurique pur.

12° *Observations diverses concernant cette réaction.*

La coloration produite par les réactifs oxydants susnommés, et qui permet d'en reconnaître des traces, est également très sensible à leur action et ne se produit plus ou disparaît lorsque ces réactifs sont ajoutés en excès, même très léger, comme nous l'avons vu pour l'acide azoteux en particulier.

Cette coloration ne se produit plus ou disparaît immédiatement en présence de corps réducteurs tels que SO^2, H^2S ; l'hydrogène naissant, les aldéhydes la détruisent également, mais beaucoup plus lentement, surtout ces derniers; c'est par son action réductrice que la formaldéhyde en excès empêche la production de cette réaction colorée (paragraphe 4).

Enfin, cette coloration est très stable et subsiste pendant des semaines sans altération.

13° *Conclusions.*

En résumé, la réaction que nous indiquons présente les caractères essentiels suivants :

1° Elle est très sensible pour la formaldéhyde et cette sensibilité jointe à la simplicité de la technique opératoire permet de l'employer très avantageusement pour la recherche de ce produit figurant comme impureté chimique ou comme agent de conservation;

2° Elle différencie nettement cette substance de la plupart des autres aldéhydes, notamment de l'éthanal ;

3° Elle est très sensible pour les composés oxygénés de l'azote, mais ne les caractérise pas;

4° Elle est également sensible pour les matières albuminoïdes et constitue une réaction colorée de la plupart de ces substances;

5° Elle est sensible pour l'indol et le scatol et sans doute pour leurs substances mères;

6° Elle permet de reconnaître la présence des composés précédents dans les produits de la digestion pancréatique des albumines et établit une distinction entre les peptones exclusivement pepsiques et les peptones trypsiques.

Applications.

I. — *Recherche du formol dans les matières alimentaires.*

Nous nous occuperons simplement de la recherche de ce conservateur dans le lait, cette opération présentant un intérêt tout particulier; en ce qui concerne les autres produits destinés à l'alimentation et pouvant être formolés tels que : viande, beurre, etc., il sera facile, dans chaque cas, d'imaginer un procédé opératoire convenable pour l'utilisation de cette réaction.

Recherche du formol dans le lait. — La nature même des substances qui concourent avec l'HCl ou l'SO^4H^2 nitreux à la production de la réaction permet de reconnaître immédiatement les avantages qu'elle doit présenter pour cette opération analytique. Le lait renferme, en effet, les matières protéiques nécessaires pour la production de cette réaction, qui n'est pas empêchée par les autres substances figurant en quantité notable dans ce liquide, beurre et lactose : dans ce cas particulier plus que dans tout autre, le choix de l'HCl s'impose de préférence à l'SO^4H^2 par la sensibilité plus grande qu'il donne à la réaction, parce qu'elle n'est pas amoindrie par des colorations parasites comme en produit ce dernier acide agissant sur les deux éléments précédents et spécialement sur le lactose.

Pour étudier la sensibilité de la réaction dans cette recherche spéciale, nous avons reproduit avec le lait, la série de vingt échantillons formolés à des titres respectifs identiques à ceux figurant dans les paragraphes 3 et 4 précédents et préparés avec une solution d'ovalbumine à 2 %, soit : 1/2 (volumes égaux de formol et de lait) comme titre formolique supérieur et 1/10 000 000 comme titre formolique inférieur. Aussitôt après formolisation, nous avons traité 5 c. c. de chacun de ces laits par 15 c. c. d'HCl nitreux et à la température ordinaire, en employant l'acide N pour les laits formolés à un titre supérieur ou égal à 1/100 000 et l'acide N/2 pour les laits formolés à un titre inférieur à ce dernier ; d'autre part, nous avons préparé deux échantillons témoins en effectuant le même traitement sur le même lait non formolé avec les mêmes acides ; les liqueurs ainsi obtenues ont été versées dans des tubes à essai rangés par ordre sur le porte-tube, et les précautions nécessaires ont été prises pour éviter l'influence des vapeurs de formaldéhyde pouvant exister dans la salle ou se dégager des tubes contenant les solutions fortement formolées.

En observant ces essais, on voit alors comme pour les solutions d'ovalbumine se développer progressivement toute une gamme de colorations dont les teintes varient du bleu violacé foncé au rose violacé et au rose pâle. En comparant cette échelle de colorations produites par des laits formolés à des titres décroissants avec celle des solutions d'ovalbumine formolées aux mêmes titres, on rencontre une confirmation de l'énoncé du paragraphe 4 précédent : en effet les tubes correspondants aux laits formolés aux titres 1/2, 1/10 ne prennent aucune coloration ; celle des tubes suivants va en croissant, passe par un maximum et décroît ensuite : après deux heures environ de réaction on aperçoit encore une teinte rose pâle dans les tubes correspondants au lait formolé au 1/1 000 000, alors que les tubes témoins sont encore incolores.

Pour favoriser l'apparition d'une légère coloration dans les tubes correspondants à des titres inférieurs à 1/1 000 000, on peut les chauffer au bain-marie à 50° en leur adjoignant le tube témoin préparé avec l'acide N/2; on peut alors apprécier en moins de vingt minutes et comme dernière limite de 1/2 000 000.

En conséquence, pour procéder à la recherche du formol dans le lait à l'aide de cette réaction, on traitera le lait par l'HCl nitreux (5 c. c. lait — 15 c. c. HCl), en préparant deux essais, l'un avec l'acide nitreux N/1 centigr. d'NO^2H par litre), l'autre avec l'acide N/2 (1/2 centigr. d'NO^2H par litre), en opérant de préférence à la température de 50° et par comparaison avec un lait pur si on n'est pas exercé à la pratique de la réaction ou si le lait est très faiblement formolé. Cette simple opération permettra de reconnaître le formol lorsqu'il aura été ajouté au lait à une dose supérieure ou au moins égale à 1/2 000 000; cette dernière dilution est rarement atteinte dans la pratique, car l'addition au lait d'une si minime quantité de formol serait sans effet utile.

Pour des doses voisines de cette limite, la réaction ne sera positive que si l'examen est fait peu de temps après l'addition du conservateur; l'application de cette réaction à la recherche du formol dans le lait comme dans toute autre substance renfermant des albuminoïdes perd en effet de sa sensibilité avec le temps par suite de réduction de la formaldéhyde ou de sa fixation sur ces matières; aussi la recherche du formol dans le lait et dans les substances albuminoïdes en général exige une prompte intervention pour être faite dans les meilleures conditions possibles.

Ajoutons cependant que la décroissance de la sensibilité de la réaction est relativement lente, comme nous l'avons déjà reconnu pour les

solutions d'ovalbumine formolées : en étudiant cette décroissance dans ce cas particulier, nous avons vérifié qu'on peut reconnaître encore un lait formolé à 1/500000, 48 heures après formolisation, alors que ce lait conservé à la température moyenne de 20° est complètement caillé avant ce temps.

Dosage. — Cette méthode, après avoir décelé le formol dans le lait, peut aussi servir à le doser approximativement par calorimétrie en préparant une échelle de colorations graduellement croissantes avec des échantillons de laits formolés à des titres respectifs connus et en cherchant à identifier l'une de ces colorations avec celle produite par le lait examiné; les résultats seront naturellement d'autant moins éloignés de la vérité que l'on tiendra compte le plus exactement possible du temps écoulé entre l'addition du formol et son dosage.

En résumé, la recherche du formol dans le lait, à l'aide de la méthode que nous indiquons, réunit deux conditions extrêmement avantageuses pour la pratique : simplicité et sensibilité. Il suffit en effet, comme appareil, d'un simple tube à essai, comme réactif, d'HCl faiblement nitreux pour reconnaître par une réaction faite en quelques minutes à chaud ou en moins de deux heures à froid la présence du formol dans un lait formolé à la dose de 1/1000000, qui n'est déjà plus une dose utile à la cause que le formol doit servir.

II. — *Recherche des produits nitreux dans les acides chlorhydrique et sulfurique.*

On prépare une solution albumineuse en diluant un blanc d'œuf à 200 c. c. avec l'eau distillée et on traite dans un tube propre, 1 cc. de cette liqueur par une goutte de formol à 1/1000 et 3 c. c. d'HCl ou 2 c. c. d'SO^4H^2, en se conformant aux indications pratiques données dans l'étude précédente et en ayant soin de vérifier les réactifs en opérant par comparaison avec des acides chimiquement purs, en particulier avec de l'acide sulfurique purifié de produits nitreux par ébullition, après addition de quelques cristaux de sulfate d'ammoniaque.

III. — *Recherche des nitrates dans l'eau.*

On fait deux parts avec un blanc d'œuf : on bat l'une des moitiés avec 100 c. c. de l'eau à étudier et l'autre avec 100 c. c. d'eau distillée très pure : on ajoute à 1 c. c. de chacune des solutions une goutte de formol à 1/1000, puis goutte à goutte en agitant et en refroidissant 2 c. c. d'SO^4H^2 pur ; en l'absence de nitrites et d'autres corps oxydants, si le tube contenant l'eau à étudier prend une coloration violacée, cette eau contient des nitrates ; avec l'eau de Dijon, qui contient en moyenne 0 gr. 002 d'NO^3H par litre, on obtient immédiatement une coloration bleu violacé intense : le tube témoin à l'eau distillée doit rester incolore ou ne se colorer que très faiblement à la longue si les réactifs sont purs.

IV. — *Recherche du mouillage du lait par la reconnaissance des nitrates introduits par l'eau.*

En traitant un volume de lait pur formolé avec deux volumes d'SO^4H^2 pur en évitant l'échauffement, la liqueur reste incolore pendant les premiers instants qui suivent l'addition de l'acide et ne prend qu'une légère coloration rose au bout d'un certain temps, tandis qu'avec un lait mouillé on obtient dans les mêmes conditions une coloration violacée dont la rapidité de production et l'intensité sont proportionnelles à la quantité d'eau ajoutée et à sa richesse en nitrates.

On peut par cette réaction et en suivant le manuel opératoire plusieurs fois décrit reconnaître nettement un lait mouillé au 1/6 avec l'eau de Dijon cependant pauvre en nitrates.

V. — *Détermination de l'albumine dans l'urine ou dans un liquide n'en contenant que des traces.*

On opère la coagulation par la chaleur en liqueur légèrement acide; on filtre et on rassemble l'albumine coagulée au fond du filtre; on sèche et on traite les flocons d'albumine séparés ou non du fond du filtre selon les indications du paragraphe 6 de l'étude précédente.

Cette réaction peut aussi être très avantageusement utilisée pour la recherche de la formaldéhyde figurant comme impureté chimique ; enfin elle nous sert en ce moment à faire l'étude d'autres conséquences dont les résultats feront l'objet d'une note ultérieure.

NOUVELLES COULEURS

Éosamine G (*Act. Gesell. Berlin*).

(*Éch. n° 13.*)

L'éosamine G a les mêmes propriétés générales que l'ancienne marque B; son emploi est recommandé pour les articles exigeant, avec une bonne solidité à la lumière et au soufrage, une teinte pure ; le reflet bleuté de cette teinte la distingue de celle des ponceaux.

Écarlate d'anile solide 8 BS

(*F. f. v. Meister, Lucius, Brüning*).

(*Éch. n° 14.*)

Cette couleur substantive a la propriété de résister aux acides, même minéraux, et d'être solide à la lumière. La teinture s'effectue sur bain de sel de soude (0,5 à 1,5) et de sel marin (5 à 30 %) avec 0,3 à 4 % de colorant. La forte quantité de sel est

due à la grande solubilité de la couleur. Dans la teinture des articles mi-laine et mi-soie, le coton devient plus foncé que les autres fibres.

Les teintes de l'écarlate d'anile 8 BS se laissent ronger à l'hyposulfite; il est préférable, pour avoir le meilleur blanc, de traiter les tissus après teinture avec le solidigène A.

Vu ses propriétés, il est recommandé pour les articles devant résister à la sueur et aux acides (fantaisies, pour la teinture en pièces et, en impression, le placage de fonds clairs).

Vert solide aux alcalis 3 B et 3 G
(*F. f. v. Fr. Bayer*).
(*Ech. nos 15 et 16.*)

La solidité au chrome de ces deux verts permet d'en effectuer la teinture sur mordant de chrome, soit sur bain acide comme d'habitude, et, dans ce cas, de chromer après teinture.

Le vert 3 B a un ton plus bleuté que l'ancienne marque B.

Seuls, ou en mélange, ces verts conviennent à la teinture des filés, laine Renaissance, tissu pour dames ainsi que pour celle des tissus laine et soie. On le recommande aussi pour l'impression des mêmes articles.

Orangé sulfone G (*F. f. v. Fr. Bayer*).
(*Éch. n° 17.*)

On teint la laine en entrant, à 60° C., dans un bain renfermant 10 à 15 % sulfate de soude cristallisé et 2 % d'acide nitrique. On monte lentement à l'ébullition, on y reste 1/2 heure, on épuise le bain par une nouvelle addition d'acide acétique (2 %) ou sulfurique (1 %).

La nuance obtenue est solide au foulon, aussi l'orangé sulfone est indiqué pour la teinture de la laine en bourre, des peignés et des filés, des flanelles tissus pour dame, soit seul, soit en mélange avec d'autres couleurs sulfone.

Bleus solides au chrome A et R (*Soc. ind. chim. Bâle*).
(*Ech. nos 18 et 19.*)

Ces bleus teignent directement la laine, la marque B en brun, la marque R en rouge sur bain d'acide sulfurique (2, 5 à 4 %) et de sulfate de soude (10 %). Après une heure d'ébullition, on chrome dans le même bain, refroidi, avec 2 à 2,5 % de bichromate et 2 % d'acide sulfurique; on fait bouillir jusqu'à obtention de la nuance désirée.

Le coton ne se teint pas.

Jaune au chrome DF (*F. f. v. Bayer*).
(*Ech. n° 20.*)

Le jaune chrome DF fournit des teintes bien unies, résistant au foulon et analogues à celle du bois jaune, mais moins ternes; elles sont surtout recommandées pour nuancer les teintes modes. On teint sur bain de sulfate de soude (10 à 20 %) et d'acide acétique (2 à 4 %). Après une heure d'ébullition, on laisse refroidir le bain et on y ajoute du bichromate (la moitié du colorant); on fait ensuite bouillir 1/2 heure.

Le colorant convient aussi à l'impression du coton sur mordant d'acétate de chrome et au rongeage des tissus teints en noir. On peut aussi l'employer pour l'impression Vigoureux sur acétate de chrome.

Cachous immédiats BG et BGG, Brun immédiat BR
(*Cassella et Manuf. Lyon.*)
(*Éch. nos 21 et 22.*)

Ces nouvelles marques fournissent des tons plus jaunâtres que les marques déjà connues O et G; les nuances sont aussi plus corsées. Le brun immédiat BR se rapproche beaucoup du brun B: son ton est plus rougeâtre et sa résistance à la lumière est encore supérieure.

Les procédés de teinture sont les mêmes.

Bleus azo au chrome T et TB (*Cassella et Manuf. Lyon.*)
(*Ech. nos 23 et 24.*)

La teinture de ces bleus s'effectue soit sur bain de sulfate de soude (20 %) et d'acide sulfurique (4 %), auquel on ajoute, après épuisement, du bichromate de potasse (2/3 du colorant) et de l'acide sulfurique (1 %), soit en ajoutant de suite, au bain de teinture 2 à 3 % de bichromate et ajoutant à la fin, pour épuiser complètement le bain, 1 % d'acide sulfurique. Ce second procédé est préconisé surtout pour les teintures des pièces avec le Bleu azo au chrome T.

Les nuances sont solides à la lumière, aux alcalis et à la transpiration: elles supportent un léger foulon; la résistance au lavage laisse à désirer. Ces colorants sont destinés à la teinture de la laine peignée, en filés, en bourre et en pièces.

Brun katiguène 4 R (*F. f. v. F. Bayer*).
(*Éch. n° 5.*)

Dans le texte de la page 14 il a été indiqué Brun katiguène 4 B; il faut lire 4 R.

Noir au chrome a l'acide TC (*F. f. v. F. Bayer.*
(*Ech. n° 11.*)

Voir *R. G. M. C.*, t. **10**, p. 14 — Pour, avec ce colorant, arriver au résultat voulu, et notamment conserver le blanc aux effets de coton, il faut chromer avec 1 % bichromate de potasse et 2,5 % acide sulfurique.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 6 décembre 1905.*

Correspondance. — M. Joseph Dépierre, qui ne peut assister à la séance, remercie cordialement ses collègues de l'honneur qu'ils lui ont fait en le désignant comme candidat au prix Gustave Schæffer.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

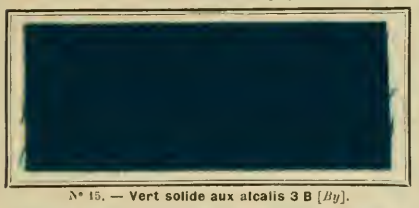
Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Oscar Alliston, Léon Bloch, Alph. Brand, Henri Grosheintz, Ernest Keller, Emilio Nœlting, Henri Schmid, Camille Schœn, Th. Stricker, Ch. Vaucher, Ferd. Oswald; total : 12 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après quelques corrections d'ordre typographique.

Le secrétaire, d'accord avec M. E. Nœlting, propose au Comité de demander à la Société industrielle une subvention de 800 M. pour aider à la publication du travail d'ensemble que M. Formanek

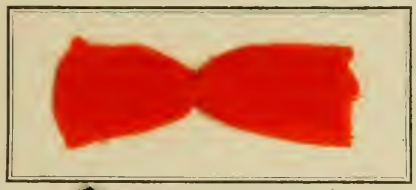
N° 13. — Eosamine G [*A.*].

N° 14. — Ecarlate dianile solide B B S [*M.*].



N° 15. — Vert solide aux alcalis 3 B [*By*].

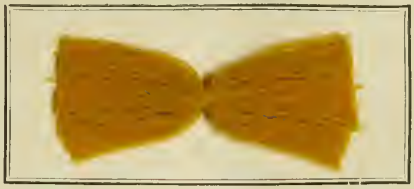
N° 16. — Vert solide aux alcalis 3 G (3 °/o) [*By*].



[illegible] — Orangé sulfone G (2,5 °/o) [*By*].

N° 18. — Bleu solide au chrome B [*I. C.*].

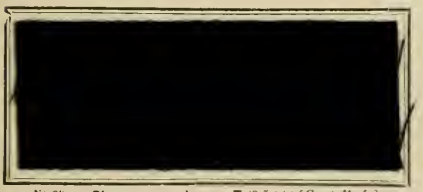
N° 19. —Bleu solide au chrome R [*I. C.*].



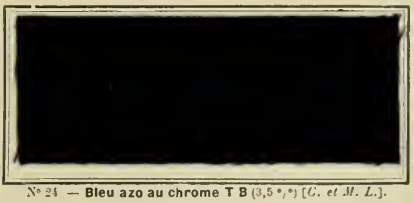
N° 20. —Jaune au chrome D F (2,5 °/o) [*By*].

N° 21. — Cachou immediat B G (6 °/o) [*C. et M. L.*].

N° 22. — Cachou immédiat B G G (6 °/o). [*C. et M. L.*].



N° 23. — Bleu azo au chrome T (3,5 °/o) [*C. et M. L.*].



N° 24 — Bleu azo au chrome T B (3,5 °/o) [*C. et M. L.*].

a préparé sur le spectre spécifique des matières colorantes. La méthode inaugurée par l'auteur, et dont M. Pokorny a fait l'exposition dans un travail présenté au Comité de chimie le 7 juin 1902, offre le plus grand intérêt au point de vue de la détermination des matières colorantes, et la publication des observations de M. Formanek répond à un réel besoin.

Le Comité approuve cette proposition et demande à la Société industrielle d'y faire droit.

Violet moderne blanc 1900 et dérivés de gallocyanines. Nouveau mode de fixation. — Plis cachetés n° 1406, du 27 juillet 1903, et n° 1442, du 14 janvier 1905. — M. Cam. Favre, dans le pli n° 1406, décrit un mode de fixation du violet moderne et du bleu 1900, qui consiste à imprimer ces colorants avec du tannin. La fixation de ces couleurs se fait partiellement au vaporisage. Un passage ultérieur en bichromate complète la fixation. Ainsi développées, ces couleurs sont remarquablement solides au savon et à la lumière.

Dans le pli n° 1442, l'auteur introduit de l'hydrosulfite de soude NF dans les couleurs précédentes et obtient ainsi un gros bleu enlevage sur rouge de paranitraniline. On maintient le chromage.

On peut fixer par le procédé décrit dans le pli n° 1406 les phénocyanines et le bleu fond extra R (Durand-Huguenin). Avec un chromage faible, on obtient avec les phénocyanines des couleurs plus vives que par impression avec acétate de chrome.

Ces deux plis cachetés sont renvoyés à l'examen de M. Alliston.

Produits de réduction des oxyanthraquinones, par M. Maurice Prud'homme. — En réduisant à froid l'alizarine, l'anthrapurpurine et la flavopurpurine (précipitées par un acide de leur solution alcaline), au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique étendu, M. Prud'homme a obtenu dans les trois cas des produits de réduction semblables, l'un brun, l'autre vert et le dernier jaune, qui doivent être l'oxanthranol, l'hydro-oxanthranol et l'oxyanthrone de chacune des oxyanthraquinones.

Dans le cas de l'alizarine, les trois produits de réduction, traités par l'ammoniaque, donnent naissance à un seul colorant teignant les mordants de fer en bleu, ceux de chrome en prune et ceux d'alumine en brun. La désoxyalizarine de Rœmer, traitée par l'ammoniaque et oxydée à l'air, donne ce même colorant, ou un isomère, suivant les conditions. Le colorant est l'*alizarinimide* ou son isomère.

L'anthrapurpurine donne de même l'*anthrapurpurinimide* qui teint les mordants absolument comme l'alizarinimide.

Avec la flavopurpurine, les résultats sont négatifs.

Des échantillons teints accompagnent ce travail.

Le Comité vote l'impression de cette intéressante étude au Bulletin.

Enlevages blancs et multicolores à l'hydrosulfite de soude, par MM. L. Baumann et J. Frossard. Pli cacheté n° 1495, du 23 septembre 1904.

Enlevage sur grenat de naphtylamine au moyen de l'hydrosulfite formaldéhyde en milieu neutre. Pli cacheté n° 1543, du 20 juin 1905, par MM. L. Baumann et G. Thesmar et A. Hug.

M. Henri Schmid lit son rapport sur ces deux plis cachetés. Le Comité, conformément aux conclusions du rapporteur, vote l'impression des plis cachetés, suivis de celle du rapport de M. Henri Schmid.

Le *Tétrachlorure de carbone*, brochure de M. B.-M. Margosches. — Le Comité remercie l'auteur de ce don.

Blanchiment des tissus de coton (Strangbleiche baumwollener Gewebe), par M. C.-F. Theis. — M. Henri Schmid propose l'acquisition de cet ouvrage pour la bibliothèque. — Adopté.

La séance est levée à 7 heures 1/2.

Séance du 3 janvier 1906.

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Emilio Nœlting, Félix Binder, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Ernest Keller, Félix Weber, Léon Bloch, Th. Stricker, Henri Schmid, G. Jæglé, J. Zubelen, Georges Forel, Ch. Vaucher, E. Trautmann; total : 15 membres.

Excusés : MM. Oswald et Weiss.

1. *Réserves sous blanc et couleurs enlevage sur diazoïques.* Pli cacheté n° 1557, du 18 juillet 1905, déposé par M. Pollak. — L'auteur supprime le blanc plastique, qu'on met généralement dans la couleur pour enlevage blanc, et la réserve avec une couleur renfermant à la fois du chromate de soude alcalin, du chlorate de la même base et de l'acétate d'alumine, dont le rôle est de protéger la fibre.

Recette de la réserve.

100 bichromate de soude.
76 soude caustique à 40° B.
160 eau.
140 chlorate de soude.

L'examen de ce pli est remis à M. Henri Schmid.

2. M. Eugène Bœringer, de la maison Bœringer Guth et Cie, à Épinal, a adressé au secrétaire du comité une note très intéressante sur *le séchage des pièces imprimées au rouleau.* — Cette étude compare, au point de vue de la consommation du combustible, les différents moyens employés pour sécher les tissus sortant des machines à imprimer et résout par des chiffres une question qui a donné lieu à bien des discussions sans avoir jamais abouti, jusqu'à ce jour, à une conclusion probante. C'est la première fois qu'un travail sur ce sujet est présenté à la Société industrielle. Fortement étayé sur des expériences bien faites, il offrira à ceux qui, dans leur industrie, auront à s'occuper d'installation de chambres chaudes, des données fort précieuses.

Le Comité de chimie est très désireux de voir paraître au *Bulletin* le remarquable et instructif mémoire de M. Eug. Bœringer. Mais, comme ce travail intéresse également et au même titre le Comité de mécanique, le secrétaire demande qu'il soit soumis auparavant à l'appréciation du Comité de mécanique.

3. *Décollage des draps de rouleau.* — Le comité de mécanique a demandé que le travail de M. Rollin, sur le décollage des draps caoutchoutés, fût soumis également au Comité de chimie.

L'auteur considère que l'ancienne hypothèse de la bulle d'air cheminant entre la cretonne et le drap, et produisant ainsi le décollage, est dénuée de réalité. Il n'est pas arrivé à reproduire l'accident en introduisant, de propos délibéré, des bulles d'air entre les deux surfaces et en les soumettant ensuite à un laminage. A ses yeux, le décollage est la conséquence de l'inégalité d'élasticité et de tension du drap de la laine et de la cretonne. Des essais dynamométriques, destinés à mesurer ces différences, accompagnent la note de M. Rollin.

Le Comité de chimie demande l'impression de cette étude.

4. *Enlevages et demi-enlevages sur laine au sulfite de potassium.* — M. Oscar Michel donne lecture de son rapport sur le pli cacheté de MM. Heilmann et Cie et Martin Battegay et propose l'impression de ce pli, n° 1538, du 27 mai 1905, au *Bulletin*, ainsi que celle du rapport de l'auteur.

Le Comité adopte les conclusions du rapporteur.

5 et 6. *Couleur au soufre. Applications diverses et enlevages sur azoïques ou autres.* — M. Camille Favre lit son rapport sur le pli cacheté n° 1531, de MM. Heilmann et Cie et Battegay, et conclut à l'impression du pli au *Bulletin*, ainsi que du rapport.

Ces conclusions sont adoptées.

7. *Blanchiment de la laine.* — Pli cacheté Thierry-Mieg, n° 785, du 17 juillet 1894. — M. Félix Binder présente, au nom de M. Lau, un rapport sur le système de blanchiment pratiqué, dès l'année 1894, dans la maison Thierry-Mieg et dont les points essentiels ont été publiés dans le procès-verbal de la séance du Comité du 2 novembre 1905. Le rapporteur conclut à l'impression du pli au *Bulletin*, suivi de son rapport.

Le Comité adopte ses conclusions.

8. Le Comité de chimie, ayant pris connaissance de la lettre de l'Office national de la propriété industrielle, désigne MM. Henri Schmid et Léon Bloch comme membres de la commission qui sera chargée d'examiner la question d'abonnement aux brevets français posée par cette lettre.

9. Le Comité de chimie demande à la Société industrielle la nomination de M. Eugène Grandmougin comme membre correspondant du *Bulletin*.

M. Grandmougin a pris une part active aux travaux du Comité pendant de longues années, et sa nomination récente comme professeur d'impression, de teinture et de matières colorantes au Polytechnicum de Zurich, est un motif de plus pour nous assurer son concours.

10. L'ancien bureau du Comité est réélu pour l'année 1906. Il se compose de :

MM. Albert Scheurer, secrétaire;
Emilio Nœlting, secrétaire adjoint;
Ferdinand Oswald, sous-secrétaire adjoint.

11. *Pli Meister sur la charge de la soie.* — Rectification. — Il s'est glissé des erreurs dans le procès-verbal de la séance du 2 novembre 1905. Le résumé explicatif est à modifier comme suit :

« M. O. Meister, dans son pli cacheté n° 1377 du 3 février 1903, signale un moyen d'empêcher l'altération, à la lumière, de la soie chargée au silicate et phosphate d'étain avec une préparation contenant de l'acide borique, de la glycérine, du sulfocyanate d'ammonium et, le cas échéant, du tannin. »

La séance est levée à 6 heures 3/4.

ROUEN. — *Séance du 10 novembre 1905.*

Sont présents : MM. E. Blondel, O. Piequet, Dutoit, G. Masure, R. Blondel, Kien, R. Kœchlin, Rouen, Gasly, Balanche, Ch. Reber, G.-A. Le Roy.

Absents et excusés : MM. J. Reber et M. Lecœur.

La séance est ouverte à 5 heures 1/4, sous la présidence de M. Émile Blondel.

Le mémoire de M. Juillard sur les dérivés nitrés de l'orangé IV, présenté à la Société chimique et offert à la Société par l'auteur, est confié à l'examen de M. Dutoit.

Le noir d'aniline. — M. Piequet donne lecture de la suite de son intéressante étude sur « le noir d'aniline » de Nœlting.

Notre collègue tient à préciser le but qu'il se propose et qui n'est point de publier une traduction pure et simple de l'important ouvrage de Nœlting, mais de faire de cette traduction le thème ou mieux le fond d'une étude plus approfondie de la fabrication du noir d'aniline en teinture et en impression. Il sollicite d'ailleurs le concours du Comité pour la mise au point de cet ouvrage.

Il compte trouver dans l'industrie normande, où le noir d'aniline a reçu tant d'applications dans les genres les plus divers, les éléments et les documents, voire même les types de fabrication qui réaliseront le côté pratique de son étude. M. le Président dit que tous les concours sont acquis à l'entreprise de notre collègue.

Au cours de la lecture de ce travail, d'intéressantes observations sont échangées entre MM. Kœchlin, E. Blondel et l'auteur, notamment sur les températures maxima des chambres d'oxydation ou hot flue de Preibisch, etc.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 24 novembre 1905.

Membres présents : MM. E. Blondel, vice-président ; O. Piequet, G. Masure, Dutoit, V. Michel, Ch. Reber.

Cette séance est entièrement consacrée à l'ouvrage de M. O. Piequet, sur le noir d'aniline. Une étude documentée des différents brevets qui ont été pris pour l'application du noir d'aniline donne lieu à d'intéressants échanges de vues entre les membres du Comité.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 22 décembre 1905.

Sont présents : MM. E. Blondel, O. Piequet, L. Rouen, F. Miray, Gasly.

Absents et excusés : MM. Balanche, R. Blondel et G. Masure.

Lecture est donnée du pli cacheté n° 449 de MM. Poirrier et Rosenstiehl, sur une nouvelle classe de matières colorantes bleues sulfonées, solides aux alcalis. Le Comité est d'avis de publier ce pli sans commentaires dans la partie bibliographique du *Bulletin*.

La Société chimique de Paris a adressé le programme des prix qu'elle a élaboré avec le concours des syndicats industriels : elle en sollicite l'insertion dans notre *Bulletin*. Le Comité est favorable à cette demande et vote l'insertion de ce programme au *Bulletin*.

L'ordre du jour appelle la revision du programme des prix ; après examen, le Comité décide de n'y apporter aucun changement.

M. le Président rappelle que le Comité aura à statuer sur les demandes de concours présentées au Prix de l'Exposition et au Prix d'Intérêt général. Les candidats sont : M. Jules Garçon pour l'un et Victor Steiner pour l'autre. Pour le premier, une commission a été nommée qui présentera son rapport dans une prochaine séance ; pour le second, une visite sera faite incessamment à l'établissement de M. Steiner par MM. Kœchlin, V. Michel et Blondel.

Noir d'aniline. — M. Piequet poursuit la lecture de son intéressant travail ; cette partie de l'ouvrage est l'exposé des nombreux brevets pris pour l'application du noir d'aniline.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

TRAVAUX RÉCENTS SUR LES COLORATIONS VITALES (1)

(BLEU DE MÉTHYLÈNE ET AZUR DE MÉTHYLÈNE)

Technique. — Quand on injecte (suivant la méthode d'Ehrlich), dans la veine jugulaire d'un lapin, 40 à 50 c. c. d'une solution à 0,33 °/₀ de bleu de méthylène en eau physiologique, à raison de 1 à 2 c. c. par minute, on constate que, déjà après la pénétration des 20-30 premiers c. c., le pourtour des narines et des lèvres commence à bleuir et que les muscles du cou, dénudés, prennent un ton vert bleuâtre. La teinte progresse, ici et là, jusqu'à la fin de l'opération. Si l'on sacrifie l'animal 5 minutes plus tard, on trouve les muscles moins teintés que tout à l'heure, les poumons incolores, le cœur (et surtout le cœur droit) bleuâtre, le foie normal, ou un peu plus foncé qu'à l'ordinaire, la bile verte, le pancréas légèrement coloré (mais s'avivant à l'air), les reins assez bleus (et fonçant dans les mêmes conditions), l'urine bleu-vert pâle. Les surrénales ont conservé généralement leur aspect normal : à la coupe, la zone corticale bleuit, tandis que la zone médullaire demeure presque incolore. Le cerveau, peu ou point modifié, prend un ton faiblement bleu, à l'air, dans la région corticale. Enfin, le tissu conjonctif et la rate se montrent plus ou moins teintés : le contenu du tube digestif offre une nuance bleu verdâtre ; et le sérum sanguin, modérément coloré, le devient davantage à l'air.

Si on injecte des solutions de bleu plus concentrées, les phénomènes s'accentuent. On note, en particulier, que la substance grise du cerveau bleuit très vivement à la coupe et que les îlots de Langerhans du pancréas se détachent nettement, grâce à leur nuance foncée, sur le fond bien moins coloré du reste de la glande. Toutefois, lorsqu'on veut mettre clairement en relief les particularités qui succèdent à l'emploi des agents physiques, chimiques ou microbiens étudiés plus loin, il vaut mieux s'en tenir au bleu de méthylène à 0,33 °/₀. On aura soin de choisir les témoins les plus semblables possible aux sujets en expérience et d'opérer, sur les deux groupes d'animaux, de la façon la plus rigoureusement comparable. Si l'on néglige ces précautions, les résultats se montrent trop variables et ne comportent, en conséquence, aucune conclusion.

Le bleu de méthylène, comme on l'a vu, se réduit plus ou moins au sein des différents tissus, mais il ne se détruit point à l'avenant. *Une partie*, convertie en *leucobase*, réapparaît par exposition à l'air, ainsi qu'on l'a déjà indiqué ; l'expérience peut être faite avec l'extrait aqueux des organes aussi bien qu'avec ceux-ci. Qu'il s'agisse de tissus ou d'extraits, l'avivage est rendu plus rapide par l'emploi des oxydants (eau oxygénée, persulfate de potasse). *Une autre partie* (contenue notamment dans le foie et la bile) ne peut être mise en évidence que si l'on fait agir les oxydants, après avoir traité à chaud les macérations aqueuses par un acide dilué (l'acide acétique paraît le meilleur). L'acide dissocie une combinaison que forme la leucobase avec certains constituants, encore inconnus, des tissus (acide glucuronique ?). La putréfaction donne les mêmes résultats : ainsi, des morceaux de foie hachés et exposés à l'air, demeurent tels quels, jusqu'au moment où le parenchyme vient à s'altérer.

Les diverses expériences que nous allons résumer ont été pratiquées, sauf indication contraire, en suivant la technique qui précède.

Influence de l'empoisonnement par les narcotiques de la série grasse. — Des chats, chiens, ou lapins (ces derniers de 1 500 gr., comme dans toutes les autres recherches) sont endormis par l'éther, le chloroforme ou le chloral, puis injectés au bleu de méthylène et tués par le narcotique lui-même ou par la saignée.

Avec l'*éther*, on note l'absence de bleu dans la bile et son accumulation corrélative dans le foie ; il s'agit évidemment d'un arrêt de l'excrétion, lequel explique, en partie, cet autre fait, que le sérum sanguin et les organes (cerveau et surrénales notamment) se montrent plus colorés que chez les témoins. Il faut admettre également que le pouvoir réducteur a fléchi dans l'organisme intoxiqué. Avec le *chloroforme*, les différences entre les animaux anesthésiés et les témoins sont moins constantes. Chez les premiers, en général, le cortex cérébral et la substance médullaire des surrénales se montrent (comme chez les sujets éthérisés) plus foncés que chez les seconds. C'est encore ici, en partie, le résultat d'une excrétion moins parfaite de la couleur. Par contre, les muscles se comportent d'une façon opposée, phénomène impossible à expliquer. Enfin, avec le *chloral*, on constate que la fonction hépatique n'est nullement modifiée, bien que les apparences soient à peu près analogues à celles observées dans les deux cas précédents.

Influence de l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique. — Résultats inconstants. Cependant, dans cinq expériences, le cerveau des animaux intoxiqués bleuissait bien moins à l'air que celui des témoins et contenait aussi moins de « leucobase combinée ». Il faut certainement admettre que, dans ce cas, l'affinité des cellules cérébrales pour le bleu avait diminué, car le sang des sujets traités par HCy recélait plus de couleur que celui des sujets normaux.

Influence de l'empoisonnement par le gaz d'éclairage. — La bile contient moins de bleu et de « leucobase combinée » que celle des témoins. Mais le phénomène le plus curieux porte ici sur les muscles du cou (dénudés), étudiés durant l'injection. Celle-ci, on le sait, les colore rapidement ; si l'on vient à faire respirer un peu de gaz à l'animal, on les voit subitement pâlir, pour redevenir bleus dès que l'on

(1) Herter. — Ueber die Anwendung reduzierbarer Farbstoffe beim Studium der Verteilung von Giften und ihrer Wirkungen auf die Zellthätigkeit (*Zeitschr. f. physiol. Chem.*, t. XLII, p. 493, 1904).

Herter. — On the reducing action of the animal organism under the influence of cold (*Am. Journ. of physiol.*, t. XII, p. 128, 1904).

Herter et Richard. — The influence of chloroform on intravital staining with methylene-blue (*Am. Journ.*, etc., p. 207).

Herter. — The influence of fever on the reducing action of the animal organism (*Am. Journ.*, etc., p. 457. [D'après le *Bull. de l'Inst. Pasteur*, déc. 1905.]

cesse l'inhalation toxique (et ainsi de suite pendant quelque temps). Cela veut dire que, lorsqu'on diminue la teneur du sang en O, les muscles « satisfont le besoin intense qu'ils ont de cet O en réduisant la couleur ».

Influence de l'empoisonnement par l'adrénaline. — Si l'on injecte, dans une jugulaire, une solution d'adrénaline à 10^{-5}, jusqu'à ce que la pression sanguine soit montée de 30 mm. et, dans l'autre, la solution de bleu de méthylène, les reins demeurent incolores ou à peu près (à cause de l'action de l'adrénaline sur les vaisseaux), tandis que les surrénales se teintent plus fortement que chez les témoins. Cette relation inverse, entre la coloration des reins et celle des surrénales, représente d'ailleurs un fait assez général.

Le cerveau est plus bleu que celui des sujets normaux, la contraction artérielle, qui règne dans la plupart des autres réseaux de la grande circulation, ayant favorisé un apport plus riche de couleur et d'O au niveau de l'encéphale.

Influence de l'hypothermie. — On abaisse, à l'aide de draps mouillés (imbibés d'eau froide, ou même glacée), la température centrale des lapins jusqu'à 30°-32°, puis on injecte le bleu. Les différences entre les animaux refroidis et les témoins, sont surtout frappantes une demi-heure après la fin de l'injection. Chez les premiers, le cœur, les muscles, le cortex cérébral, les reins, le tube digestif, se montrent plus teintés que chez les seconds. Mais le contraste s'atténue lorsqu'on fait intervenir les oxydants, ce qui prouve qu'il reconnaissait pour cause bien plutôt une diminution du pouvoir réducteur qu'un abaissement des propriétés fixatrices. Celles-ci paraissent d'ailleurs exagérées, chez les sujets refroidis, en ce qui concerne les surrénales (substance médullaire). Enfin, chez ces mêmes sujets, la bile contient moins de bleu, de leucobase et de « leucobase combinée », que chez les lapins normaux.

(On peut remplacer le bleu de méthylène par le « *Brillant-Kresylblau* », en se rappelant toutefois que ce dernier est plus réductible.)

Influence de l'hyperthermie. — On élève la température des lapins, soit en les enveloppant de ouate et les réchauffant ensuite électriquement (l'hyperthermie ainsi réalisée est de 3°-4°), soit en leur inoculant 1/50 000 de c. c. d'une culture (de 24 heures), en bouillon de hog-choléra très virulent (la fièvre atteint 42°-43°, le 4-5e jour de l'injection). Il faut tuer les animaux aussitôt après avoir terminé l'injection de bleu, car l'élévation de température augmente le pouvoir réducteur de l'organisme.

Dans le *premier groupe d'expériences*, on note que le cerveau, les muscles, le pancréas et le foie des sujets réchauffés sont toujours moins colorés que les organes correspondants de sujets sains. Cependant, le cerveau et les muscles des premiers contiennent réellement plus de couleur, ainsi que le démontre l'emploi de H^2O^2. Le sang des premiers est généralement moins riche en bleu et en leucobase, la bile est d'ordinaire plus pauvre en couleur, l'estomac aussi. Pour l'urine, résultats très variables.

Dans le *second groupe d'expériences*, les phénomènes se rapprochent d'autant plus des précédents que la température s'était élevée davantage au moment de l'injection colorée.

(Si l'on remplace le bleu par l'éosine, couleur non réduite, au moins avec une telle rapidité, par l'organisme, on n'observe plus aucune différence entre les lapins réchauffés et les témoins.)

Mesure du pouvoir réducteur des tissus « in vitro » à l'aide du bleu de méthylène. — On tue les animaux (chien, lapin) par saignée et on broie leurs organes avec du sable fin. Des poids égaux de viscères sont émulsionnés dans l'eau (2-4 gr. de pulpe hépatique, par exemple, pour 25 c. c. d'eau) et l'émulsion portée dans des tubes disposés d'une façon spéciale, sur laquelle l'auteur reviendra ultérieurement. On fait passer un courant de protoxyde d'azote « pour assurer l'anaérobiose » ; on introduit la couleur (1 c. c. de solution à 0,025 %), sans arrêter le barbotage du gaz et on place à la température voulue. On peut, à l'aide de cette méthode, étudier l'influence de divers facteurs sur la vitesse de réduction du bleu. Voici quelques résultats déjà acquis : le foie et le rein réduisent plus activement que le cerveau et les muscles — le foie du chien réduit plus activement que celui du lapin, — les phénomènes de réduction sont plus rapides à 43° qu'à 38°...

On évitera d'émulsionner un trop grand poids du tissu dans chaque tube, sans quoi le bleu se trouverait déjà décoloré, avant qu'on ait pu noter aucune différence d'un tube à l'autre.

∴

Herter (articles précédents) a montré qu'une partie du bleu de méthylène injecté aux animaux ne peut être mise en évidence que si on traite les extraits aqueux des tissus, d'abord par un acide dilué (à chaud), puis par H^2O^2. Pensant qu'il s'agit là d'une combinaison de la leucobase du bleu avec un élément de l'organisme (ac. glucuronique ?), il a prié MM. Underhill et Closson (1) d'approfondir l'étude de ce « paired body ». Dans l'urine des chiens, qui avaient reçu du bleu de méthylène, ces auteurs n'ont pu retrouver de composés conjugués répondant au type supposé. De tels composés devraient d'ailleurs posséder une certaine stabilité, tandis que le bleu, contenu dans l'urine fraîchement émise (et encore incolore) peut être décelé, non seulement par le procédé de Herter, mais encore par l'ébullition seule, l'action isolée de H^2O^2 en solution neutre, ou même la simple exposition prolongée à l'air. Cela ne veut pas dire que l'emploi d'un acide ne facilitera point la mise en liberté de la couleur, quand on préparera des extraits aqueux des tissus, mais il n'y a là qu'un phénomène de décoloration banal, analogue à ceux que l'on rencontre en technique histologique. Il faut donc renoncer à trouver le « paired body » de Herter tel que cet auteur l'a conçu.

Ce point établi, *U.* et *C.* étudient l'excrétion du bleu de méthylène « pur », provenant des meilleures maisons de matières colorantes. Pour cela, ils s'adressent de nouveau à l'urine des chiens injectés avec cette couleur. En rendant l'urine légèrement ammoniacale et en l'agitant ensuite avec de l'éther, ils en isolent un beau pigment rouge, qui n'est autre que *l'azur de méthylène* (ou plutôt la base de celui-ci, comme le montre l'examen spectroscopique). Des recherches chimiques, entreprises avec divers échantillons de bleu de méthylène, ont montré aux au-

(1) Frank P. Underhill et Oliver E. Closson. — The physiological behavior of methylene-blue and methylene-azur, a contribution to the study of oxydation and reduction processes in the animal organism (*Am. Journ. of physiol.*, t. XIII, p. 358).

teurs que tous ceux-ci, sans exception, contenaient de l'azur de méthylène (lequel représente, comme on le sait, un produit d'oxydation du bleu).

U. et *C.* recommencent alors leurs expériences avec du bleu de méthylène débarrassé préalablement d'azur.

Si l'on injecte celui-ci dans les veines d'un lapin et qu'on tue l'animal peu après, les résultats sont à peu près les mêmes qu'après injection du bleu commercial : c'est-à-dire que l'on retrouve constamment l'azur de méthylène à côté du bleu (il est plus abondant que lui dans la bile, mais n'existe qu'en faibles proportions dans l'urine et les extraits des divers organes). Des recherches faites chez le chat (injection intraveineuse), le chien (injection intrapéritonéale) et l'homme (ingestion), toujours avec le bleu purifié, montrent que les deux couleurs s'éliminent par l'urine et les fèces. Le bleu subit donc une oxydation partielle dans l'organisme.

Si, chez les animaux qui n'ont reçu qu'une faible dose de bleu purifié, on traite l'urine, fraîchement émise, par l'éther, et que l'on rende ensuite l'extrait éthéré ammoniacal, on voit se former deux couches distinctes : la supérieure, rouge (base de l'azur de méthylène), l'inférieure, bleue (base du bleu de méthylène), insoluble dans l'éther. Cet essai, si simple, prouve que les deux couleurs s'éliminent en partie à l'état de leucodérivés. Or, les leucodérivés ne s'oxydent pas aussi facilement qu'on l'a dit, surtout en solution acide ; c'est précisément cette particularité qui a fait admettre à Herter son « paired body », lequel en fin de compte répondrait tout simplement aux deux dérivés incolores.

Les auteurs, ayant préparé de l'azur de méthylène pur, l'ont injecté aux animaux par diverses voies et ont constaté qu'il s'éliminait, par les urines et les fèces, en majeure partie tel quel, en moindre proportion à l'état de leuco. Chez le lapin, traité par l'azur de méthylène, on retrouve aussi les deux corps, coloré et incolore, dans les tissus, mais ceux-ci n'en contiennent jamais beaucoup.

En résumé, quand on injecte à un animal du bleu de méthylène purifié, il y a dans l'organisme, *concomitance de phénomènes d'oxydation* (formation d'azur de méthylène) *et de réduction* (transformation du bleu et de l'azur en leucos). Les leucodérivés produits disparaissent vraisemblablement par oxydation. En tout cas, l'économie détruit toujours une partie des couleurs injectées (bleu, azur, ou les deux) et, si celles-ci ont été administrées à faible dose, il devient impossible de les retrouver dans les excrétions ou dans les tissus.

M. Nicolle.

ANALYSE

DOSAGE volumétrique de l'indigo, de couleurs basiques et des éosines, par M. EDM. KNECHT (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1905, p. 292).

Le dosage volumétrique se fait au moyen du chlorure de titane, que l'auteur a déjà appliqué dans ce but à divers colorants (1).

Indigo.

Avec l'indigotine pure, la réduction par $TiCl^3$, en présence d'acide tartrique, est nette et quantitative. Avec les indigos impurs, la fin de la réaction ne se saisit pas facilement et le procédé n'est pas applicable pour un essai commercial. M. Grossmann a montré qu'après la sulfonation de l'indigo, les impuretés restent insolubles en liqueur neutre, résultat qu'on réalise par l'addition de craie (1). Cette modification rend le procédé pratique pour toutes sortes d'indigos.

On sulfone 1 gr. d'indigo pur de la B. A. S. F. avec 5 c.c. d'acide sulfurique fort. La solution est versée dans l'eau et mise à 500 c.c. On en prend 50 c.c. qu'on met dans une fiole conique, fermée par un bouchon en caoutchouc à trois trous, avec 25 c.c. d'une solution à 20 % d'acide tartrique. Un des trous laisse passer un tube en communication avec la burette à $TiCl^4$: par le second peut entrer de l'acide carbonique, et le troisième sert à l'échappement des gaz. La solution d'indigo est d'abord chauffée à l'ébullition et après que l'acide carbonique a déplacé tout l'air de l'appareil, on laisse couler le réactif jusqu'à ce que la couleur bleue passe au jaune.

1 c.c. $TiCl^3$ = 0,001557 gr. Fe
27,3 c.c. $TiCl^3$ = 0,04251 gr. Fe

On a employé 27,3 c.c. de $TiCl^3$, et, comme 112 Fe = 262 indigotine, on trouve une teneur de 99,43 %.

Dans les exemples qui suivent, on a sulfoné comme plus haut, mis à environ 300 c.c. et versé dans une fiole graduée de 500 c.c. On ajoute 12 gr. de craie à la solution chauffée et après que le dégagement de CO^2 a cessé, on met au volume de 500 c.c. Quand le précipité s'est déposé (en 20 ou 30 minutes) on prélève 50 c.c. de la solution claire, et titre en présence d'acide tartrique. Le tableau suivant renferme les résultats :

Indigo.	$TiCl^3$	$KMnO^4$ (Rawson.)	Par pesée. (Moehlau et Zimmermann).
Bengale I.....	59,08 %	59,14 %	58,5 %
Bengale II.....	55,97	56,00	57,0
Kurpah.....	35,32	»	30,0
Fig.....	32,61	32,47	33,5

L'indigotine et l'indirubine sont réduits par $TiCl^3$.

Le titrage par $TiCl^3$ est plus rapide que celui par pesée, et la fin de la réaction est plus nette qu'avec le permanganate. Avec les indigos artificiels, qui renferment du rouge d'indigo, les résultats sont trop élevés, parce que ce corps donne aussi un leucodérivé. Les produits artificiels les plus récents n'en renferment plus.

Chlorhydrate de pararosaniline.

Le corps employé provenait de pararosaniline chimiquement pure, et avait été purifié par recristallisation. Un dosage d'azote avait donné N = 10,78 %. Calculé, pour $C^{19}H^{18}N^3Cl + 4H^2O$, 10,62.

Pour cette cette analyse, on dissout 1 gr. de produit dans l'eau et met à 500 c.c. ; à 50 c.c. de cette solution, on ajoute 25 c.c. d'une solution d'acide tartrique à 20 %, chauffe à l'ébullition et titre dans un courant de CO^2.

1 c.c. $TiCl^3$ = 0,001622 gr. Fe. On en a employé 17,35 c.c. correspondant à 112 Fe, ou à 323,5 de sel de pararosaniline. D'où :

Colorant.....	=	81,28 %
Eau de cristallisation.....	=	18,60 —
		99,88 %

Eau calculée pour la formule ci-haut = 18,20 %.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1903, p. 108 et 279; 1904, p. 33.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1905, p. 163.

Dérivé sulfoné. — On sulfone 1 gr. de chlorhydrate avec de l'acide sulfurique fumant à 30°-40° et met à 500 c.c. avec de l'eau. On a trouvé 81,38 % de colorant.

Violet cristal.

On fait recristalliser dans l'eau le produit commercial. Un dosage d'azote a donné N = 7,22 % ; calculé, N = 7,37 %, pour $C^{23}H^{26}N^{2}Cl+9H^{2}O$.

Colorant trouvé, 71,67 %. Eau de cristal, 28,44 %.

Vert malachite.

Le colorant est recristallisé dans l'eau. Un dosage d'azote a donné N = 6,04 % ; calculé, N = 5,85 %. Après l'addition de 3 à 4 c.c. de réactif la solution se décolore, puis se recolore en quelques secondes : on en ajoute jusqu'à ce que la décoloration soit permanente. On emploie 1 gr. du colorant dans 500 c.c. et on en prend 50 c.c. qu'on additionne de 25 c.c. de la solution d'acide tartrique.

Tolusafranine.

Les chiffres obtenus sont trop forts de 7 à 8 % : mais en remplaçant l'acide tartrique par le bitartrate de soude ils correspondent à peu près à ceux de la théorie.

Indoïne.

Ce corps renferme 2 chromophores. Le groupe azo est détruit le premier, avec régénération de la safranine, qui se décolore par une addition ultérieure de $TiCl^{3}$.

Éosine A et Rhodamine B.

On sait que les corps de ce groupe ne se réduisent pas facilement, excepté en solution acide. En chauffant une solution d'éosine ou de rhodamine, en présence d'acide tartrique, avec $TiCl^{3}$, la décoloration se produit au bout d'un certain temps, mais la solution devient trouble, par suite probablement de la séparation du leucodérivé, et la fin de la réaction n'est pas nette. En additionnant la solution de son volume d'alcool, avant d'y verser le réactif, la fin de la réaction s'observe très bien.

On emploie 1 gr. de produit, qu'on dissout et met à 250 c.c. de la solution d'acide tartrique et 50 c.c. d'alcool.

Bleu à l'alcool.

Les produits du commerce n'ont pas donné de résultats encourageants, après sulfonation. En préparant un bleu au laboratoire avec de la pararosaniline pure, le sulfonant et dosant l'azote, on est arrivé au chiffre de la triphénylrosaniline. Les produits commerciaux se composeraient surtout de diphénylrosaniline.

La méthode de $TiCl^{3}$ ne s'applique ni à l'auramine, ni à la thioflavine T.

R.

ROUGE DE PARANITRANILINE (Méthode simple pour reconnaître le), par M. **EDM. KNECHT** (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1905, p. 296).

Pour distinguer entre eux, sur des échantillons teints ou imprimés, les rouges d'alizarine, de benzopurpurine, de dianthine ou de paranitraniline, on se sert de la propriété que possède ce dernier d'être, comme les autres colorants azoïques insolubles, volatil. L'échantillon est chauffé quelques secondes sur une petite flamme de gaz d'environ 6 millim. en le maintenant à une distance de 18 millim. de l'extrémité de la flamme.

Avec le rouge turc ou le rouge d'alizarine, la partie chauffée devient noirâtre, mais la couleur primitive revient par exposition à l'air, et plus rapidement en le mouillant légèrement. Avec la benzopurpurine et autres colorants divers, la couleur devient simplement plus terne, et revient à l'humidité. Dans le cas du rouge de paranitraniline, il se fait subitement une tache jaune, et une partie du colorant se sublime à la surface. L'exposition à l'air ou l'humectage ne ramènent pas la couleur primitive. Si l'on met un petit morceau de papier blanc sur le tissu à l'endroit chauffé, et qu'on répète l'expérience plusieurs fois, le colorant sublimé se dépose sur le papier. Au lieu de papier, on peut employer du calicot blanc. Quand on n'a pas de gaz à sa disposition, on peut employer une simple allumette. Avec le grenat de naphtylamine, le résultat est encore plus net qu'avec le rouge de paranitraniline.

L'auteur fait remarquer que ce procédé a peut-être été déjà employé par d'autres personnes. Nous en avions en effet connaissance depuis plusieurs années, sans savoir pourtant à qui il est dû.

R.

DOSAGE des nitrites au moyen des sels de cérium, par M. **G. BARBIERI** (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1905, p. 1751).

L'auteur a observé que les solutions jaune orange des sels de cérium sont décolorées par les nitrites. Ce phénomène provient de l'oxydation des nitrites à l'état de nitrates, les sels de Ce^{IV} étant réduits en sels de Ce^{III}.

$$2Ce(SO^{4})^{2} + NO^{2}K + H^{2}O = Ce^{2}(SO^{4})^{3} + NO^{3}K + SO{\cdot}H^{2}$$

La réaction marche quantitativement et peut être employée avec d'excellents résultats pour le dosage des nitrites. Elle se fait rapidement et complètement à froid, ce qui constitue un avantage par rapport à la méthode au permanganate (*Rendiconti Società chimica Roma*, III, p. 49).

B.

PRODUITS CHIMIQUES

BROME (Industrie du) aux États-Unis (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1905, p. 1748).

Pendant ces vingt-cinq dernières années, la production du brome en Amérique a subi de grandes variations. En livres, elle s'est élevée à :

1880	1885	1886	1887
404.690	320.000	428.334	199.087

La production totale de ces vingt-cinq années a été de 10 499 625 livres, d'une valeur d'environ 2 887 016 dollars. L'année passée, il a été produit 897 100 livres, d'une valeur de 215 304 dollars. L'Allemagne produit annuellement 300 tonnes de brome.

Bien que les gisements de Stassfurt et de Leopoldshall en Allemagne, soient en mesure de donner une production illimitée, l'activité supérieure des fabricants américains leur a permis de vaincre la disproportion de production et de concurrencer le produit européen en Angleterre, en France et en Allemagne. Les fabricants allemands ont dû riposter, en offrant leur marchandise en Amérique, à un prix bien inférieur au prix ordinaire. Le prix du

bromure de potassium est tombé de 1 fr. 25 à 75 centimes la livre.

En Amérique on retire le brome des eaux-mères : l'eau de mer en renferme 0,05 gr. par litre. L'eau-mère de Stassfurt et de Leopolshall en contient 0,15 à 0,35 %. Les eaux de l'Etat de New-York ne renferment que de faibles quantités de brome. Par ordre d'importance les principaux États producteurs sont Michigan, Virginie, Ohio et Pensylvanie.

La fabrication du brome fut commencée en 1846 à Freeport en Pensylvanie, puis dans les environs de Saint-Louis au Michigan, à Pomeroy dans l'Ohio et à Malden en Virginie.

Le procédé employé aux États-Unis diffère un peu de la méthode de Frank. Les eaux-mères sont additionnées d'acide, sulfure étendu, qui met en liberté les acides bromhydrique et chlorhydrique. On chauffe à 49° C., pour éliminer l'acide chlorhydrique volatil : l'acide bromhydrique reste en solution et, par refroidissement, divers sulfates cristallisent. On distille la liqueur avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. Le produit de la distillation se rend dans deux récipients : l'un est vide et retient l'eau, le brome, le bromoforme, le chlorure de brome et le bromure de carbone ; l'autre renferme une lessive de soude caustique qui arrête les vapeurs de brome, en donnant du bromure et du bromate de sodium. On évapore la liqueur et on distille le résidu avec de l'acide sulfurique et de la pyrolusite.

R.

MATIÈRES COLORANTES

INDIGO (Sur l') (*Bull. de la Soc. d'encouragement*, 1905, p. 1087).

M. William Popplewell Bloxam a exposé, à la Société chimique de Londres, l'état actuel de nos connaissances sur la chimie de l'indigo. Ses recherches ont été faites à la Dalsingh Seraï research Station, sous les auspices du gouvernement du Bengale, au courant des années 1903 et 1904, et elles viennent de faire l'objet d'une publication officielle à Calcutta. On sait toute l'importance que présente pour le Bengale la culture de l'indigo et les efforts que son Gouvernement fait pour améliorer cette culture, et l'extraction de l'indigo, afin de lui permettre de lutter contre le succès de l'indigo artificiel. et afin de l'empêcher de disparaître, comme ce fut le cas pour la garance vis-à-vis de l'alizarine artificielle.

La publication officielle donne une esquisse, tant scientifique qu'industrielle et commerciale, des difficultés contre lesquelles l'industrie de l'indigo naturel lutte aujourd'hui, ainsi que des moyens qui peuvent permettre de lutter contre ces difficultés. Le mémoire présenté à la Société chimique de Londres se borne à exposer le côté chimique de la question.

C'est à tort que l'on considérait comme de l'indigotine pure les différents précipités bleus que l'on peut obtenir des extraits aqueux de l'indigotier. Ces précipités, qu'on les obtienne par simple oxydation à l'air en présence de l'ammoniaque, par précipitation au moyen de réactifs chimiques, sont tous très chargés d'autres constituants, et il est fort difficile d'en obtenir l'indigotine pure, parce que celle-ci donne avec les autres matières une série de laques, dont les solvants n'extraient l'indigotine pure que très difficilement. C'est la cause des divergences si nombreuses entre les indications données sur les rendements et la nature des produits aux différents stages de la fabrication. En tous cas, les recherches antérieures sont parties ou d'une précipitation, avec séchage puis pesage, et le précipité pesé sec a été pris comme indigotine pure, ou d'une sulfonation de la matière brute, suivie d'une analyse par l'une des méthodes courantes. M. Bloxam a trouvé que même en ayant accès à la plante verte et fraîche, il n'était pas possible d'obtenir de l'indigotine pure par une précipitation par voie humide ; les autres précautions que les recherches ultérieures avaient indiquées devenaient donc illusoires.

Purification de l'indigo brut. — Les méthodes employées pour purifier l'indigo brut peuvent être réparties en quatre classes :

1° Traitement de l'indigo naturel brut, ou du produit synthétique, par une série de solvants ;

2° Réduction en solution alcaline, réoxydation, séparation et purification ;

3° Sublimation ;

4° Emploi des dissolvants volatils.

A l'usage, les méthodes par voie humide 1°, 2° et 4° ont montré, ou que le produit obtenu n'est pas bien pur, ou que le rendement en produit pur absolument est si faible et la marche de l'opération si lente qu'il est pratiquement impossible d'avoir quelques grammes de la matière pure. En tout cas, il ne semble pas que l'on ait fait des essais définitifs de la pureté du produit final, dit M. Bloxam, qui, lui, les a toujours exécutés par un dosage de l'azote au moyen du procédé de Kjeldahl. Les essais qu'il a faits pour obtenir un solvant, ou un mélange de solvants, capable de dissoudre l'indigotine seule, à l'exclusion des autres matières existantes, ont duré plusieurs mois et n'ont pas abouti. En 1902, A. Binz, et A. Kufferath (*Annalen*) ont étendu considérablement les connaissances que l'on avait sur les conditions de solution ou de formation des sels de l'indigotine ; ils ont étudié le chorhydrate, le bromhydrate, le chloroplatinate, le monosulfate et le disulfate. Ils ont montré que le monosulfate est facilement obtenu en beaux cristaux, et que c'est le sel à préparer pour obtenir de l'indigotine pure, au lieu d'avoir recours à des cristallisations ennuyeuses dans l'acide acétique glacial ou dans l'anhydride phtalique.

Préparation du monosulfate d'indigotine. — Binz et Kufferath ont établi que l'indigo, traité par un mélange de cinq volumes d'acide acétique glacial et un volume d'acide sulfurique concentré, ne subit pas la sulfonation, même au bain d'eau. Bloxam l'a vérifié. Le fait se trouvait indiqué en germe dans le Manual of dyeing de Knecht, Ranson et Lowenthal, qui dit :

L'acide acétique glacial, renfermant quelques gouttes d'acide sulfurique, dissout l'indigotine avec une coloration bleu foncé, mais si on étend d'eau, il se reprécipite sans altération, G. Watt semble avoir noté cette observation dont l'origine remonterait à Crookes.

Les essais de M. Boxam ont porté sur un échantillon de l'indigo pur de la B.A.S.F., que la brochure de 1900 indiquait comme étant à 98 p. 100 d'indigotine, et sur un échantillon d'indigo acheté en Allemagne et marqué indigotine à 100 pour 100. La moyenne de quatre essais a donné pour l'indigo pur B.A.S.F., N = 9,89, ce qui correspond à 91,88 p. 100 d'indigotine, et pour l'indigotine à 100 p. 100, N = 9,71, ce qui correspond à 90,85 d'indigotine.

Avec ces deux échantillons, M. Bloxam prépara le monosulfate d'indigo, en prenant toutes les précautions indiquées par Binz et Kufferath, au moyen du

mélange acide acétique + acide sulfurique. Il est évident que pour être réellement efficace à séparer l'indigotine de ses impuretés, l'emploi de ce mélange doit répondre aux deux conditions suivantes : l'indigo brut doit donner un résidu de poids constant, lorsqu'il est soumis plusieurs fois à l'action dissolvante de ce mélange, à la filtration et à l'hydrolyse ; et ce résidu doit donner 10,68 p. 100 de N, c'est-à-dire la proportion correspondant à l'indigotine pure. Quatre nouveaux essais, réalisés par M. Bloxam sur ses deux échantillons, lui montrèrent que la première condition était remplie dans tous les cas, et la seconde à peu près ; il reste donc une faible impureté sans azote.

Matières colorantes rouges de l'indigo naturel. — La méthode Binz et Kufferath ne permettant donc pas de purifier l'indigo synthétique, et cet échec étant attribuable à la présence d'une matière colorante rouge analogue à l'indirubine de l'indigo naturel, il fallait essayer d'isoler ces matières colorantes rouges, et de déterminer leur nature et leurs propriétés.

Toutes les autorités sont d'accord que l'indirubine fait toujours partie de l'indigo naturel, Rawson donne des indications pour l'extraire, que M. Bloxam suit en remplaçant, après le traitement avec l'acide chlorhydrique, l'alcool ordinaire par de l'alcool méthylique absolu qui est un meilleur dissolvant de l'indirubine. Celle-ci, obtenue par cristallisation de la solution méthylique, ne renferme pas d'azote. Elle est soluble dans les alcools méthylique, éthylique, amylique, le chloroforme, le benzène, le toluène : elle est insoluble dans l'eau. Elle se dissout dans l'acide acétique sulfurique (5 : 1) ; elle s'en dépose, si on étend d'eau. Elle ne donne pas la réaction des tannins avec le chlorure ferrique. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. Elle donne la réaction de la fluorescéine, qui est caractéristique de l'anhydride phtalique, de l'anhydride succinique et des autres anhydrides des acides dicarboxyliques.

Les deux échantillons d'indigo synthétique ont fourni une matière colorante rouge qui réagissait exactement comme celle de l'indigo naturel.

Il semble donc évident qu'il existe une ou plusieurs matières colorantes rouges, aussi bien dans l'indigo synthétique que dans l'indigo naturel, et que cette matière n'est pas de l'indirubine, puisqu'elle ne renferme pas d'azote, et qu'elle est soluble comme l'indigotine pure dans le mélange acétique, sulfurique.

M. Bloxam recommande donc de commencer par dissoudre ce rouge dans l'alcool méthylique absolu, qui ne dissout pas l'indigotine pure, et d'appliquer la méthode Binz et Kufferath au résidu. Mais le procédé n'est assez rapide que si l'échantillon est riche, au-dessus de 90 p. 100 ; car si l'échantillon ne renferme que 70 p. 100 d'indigotine au moins, comme c'est le cas pour l'indigo naturel brut, il est nécessaire de recourir à une série prolongée d'extractions successives, qui rendent le procédé trop lent pour la préparation d'indigotine pure.

Quant à la méthode par sublimation, M. Bloxam n'est pas arrivé à obtenir l'indigotine en sublimant l'indigo brut à l'air libre ; le sublimé renferme toujours du carbone et des produits de décomposition. Le dictionnaire de Watt dit bien que l'indigo à l'air libre se volatilise à 288° en donnant des vapeurs pourpre foncé ; M. Bloxam n'a pas obtenu ces vapeurs même à 400°.

Mais en chauffant sous une pression inférieure, soit à 100 millimètres, on obtient l'indigotine pure en toute quantité voulue. C'est la méthode qui permet d'avoir, à partir de l'indigo brut, de l'indigotine pure rapidement et en quantité. Il semble possible de transporter le procédé dans la pratique industrielle.

M. Bloxam termine son intéressant mémoire par une étude critique du procédé du dosage au permanganate, procédé très rapide, mais qui donne des résultats si peu concordants par suite de l'impossibilité de déterminer nettement les points limites.

INDIGO NATUREL (Sur l') (*Textile Recorder*, 1905, p. 194).

Pendant les dix dernières années, l'exportation de Calcutta a donné, en caisses, les chiffres suivants :

	1904-5	1903-4	1902-3	1901-2	1900-1
Pour le Royaume-Uni.	2.082	3.724	2.800	6 714	6.060
Autres destinations.....	7.436	9.736	7.900	14.243	21.468
Total.....	9.518	13.460	10.700	20.957	27.528

	1899-1900	1898-9	1897-8	1896-7	1895-6
Pour le Royaume-Uni.	4.281	6.585	6.918	12.150	8.181
Autres destinations.....	17.580	24.586	20.366	27.723	32.329
Total.....	21.161	31.171	27 284	39.873	40.510

Ces chiffres montrent évidemment une diminution sérieuse et continue devant la concurrence des produits artificiels. Mais pendant l'année en cours les livraisons, à l'intérieur et à l'exportation, témoignent d'un progrès marqué, et, ce qui est plus significatif, la baisse des prix non seulement a été enrayée, mais a fait place à une vive hausse. Pendant les trois derniers mois, elle est arrivée à 8 deniers par livre, soit 30 à 40 % et il y a là une raison de penser que le colorant naturel se vend plus facilement à ce prix élevé que quand les prix sont dépréciés.

Les chiffres de vente à Londres pour les dix mois de janvier à octobre sont les suivants :

Caisses.

	1905	1904	1903	1902	1901
Intérieur.....	2.892	2.346	3 579	4 858	5.541
Exportation.....	1.377	924	1.638	2.051	1.364
Total.....	4.269	3.270	5.237	6.901	6.905

L'exportation montre des demandes actives de la part de l'Allemagne, de la Russie, du Japon et de l'Amérique, et comme on disait que ces pays s'étaient lancés à corps perdu sur les indigos artificiels, il y a des raisons de croire que l'emploi de ces corps prolongé pendant une longue période n'a pas donné pratiquement les mêmes résultats satisfaisants que l'indigo naturel (d'après le *Manchester Guardian*).

R.

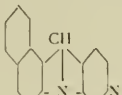
AMINONAPHTACRIDINES (Synthèse des), par MM. **FR. ULLMANN** et **E. BÜHLER** (*Zeits. Farben u. Textil. Ind.*, 1905, p. 522).

Les auteurs ont constaté qu'en chauffant la *m.*-toluylènediamine, le β-naphtol et du soufre, d'après le brevet allemand 136360 de J. R. Geigy, il se forme bien une aminonaphtacridine, mais que le rendement est faible.

F. Ullmann et La Torre ont préparé la naphtacridine (**1. 2**) au moyen de l'*o.*-tolyl-β-naphtylamine et du soufre.

Les auteurs ont trouvé que le β-naphthol et le soufre donnent un sulfure de dioxynaphtyle, qui, chauffé avec la *m.*-toluylènediamine, fournit la même aminonaphtacridine.

Les rendements sont meilleurs en partant de la formaldéhyde, de la *m.*-phénylènediamine et du β-naphthol. Cette aminonaphtacridine répond à la formule :



R.

BLEUS DE PYRROL (Sur les), par MM. **C. LIEBERMANN** et **G. HAESE** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 2847).

Les auteurs entendent par *bleus de pyrrol*, les colorants obtenus, en combinant 1 mol. d'isatine avec 1 mol. de pyrrol, avec élimination de 1 mol. d'eau. Il se forme deux corps différents, ressemblant à l'indigo.

Le bleu de pyrrol A se prépare en ajoutant, à la température de 5°, 5 gr. de pyrrol à une solution étendue de 10 gr. d'isatine et de 50 gr. d'acide sulfurique. A l'état sec, la poudre obtenue est d'un bleu indigo pur; elle renferme un peu de bleu de pyrrol B. Elle n'est que lentement soluble dans SO^4H^2 concentré en violet sale, qui, au bout d'un certain, temps vire au noir bleuâtre.

Le bleu de pyrrol B peut être obtenu en grande quantité, en même temps que le bleu A, en opérant la réaction de l'isatine et du pyrrol en présence d'acide acétique glacial, dans certaines conditions. Il a un éclat métallique prononcé et se dissout très rapidement à froid dans l'acide sulfurique, avec une belle coloration violette, passant bientôt au bleu, en formant un composé disulfoné, qu'on précipite et purifie facilement. Le bleu B renferme un atome d'oxygène de moins que le bleu A.

Le bleu A ne s'acétyle pas, mais bouilli avec de l'anhydride acétique en présence de pyridine, il donne une petite quantité d'un corps, qui est un dérivé acétylé du bleu B. Ce corps se dissout dans l'acide sulfurique, avec une belle coloration fuchsine, qui vire au bleu en se transformant en dérivé disulfoné. Cet acide est soluble dans l'eau et teint la soie en bleu.

R.

VERT DE TÉRÉPHTALALDÉHYDE (Sur le), par M. **P. CLAUSSNER** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 2860).

Le leucobase de ce vert se prépare en condensant le tétracétate de téréphtalaldéhyde avec la diméthylaniline au moyen du chlorure de zinc : le colorant s'obtient en oxydant la leucobase par PbO^2, en présence d'acide acétique. Il est semblable au vert malachite, comme nuance et propriétés tinctoriales.

Le tétracétate de téréphtalaldéhyde s'obtient en partant du *p.*-xylène et en appliquant la méthode de Thiele. En opérant entre 2° et 10°, on obtient surtout le diacétate, mais entre 10° et 18°, c'est surtout le tétracétate qui se forme : on l'isole aisément au moyen de l'alcool, dans lequel il est insoluble.

R.

TEINTURE

FIBRES ANIMALES (Teinture sur les), par MM. **P. GELMO** et **W. SUIDA** (*Monatsh. für Chemie*, 1905, p. 855).

En traitant la laine, dégraissée au préalable, au moyen de l'acide sulfurique, et en la lavant ensuite à l'eau, on constate une diminution considérable de l'affinité de la fibre pour les colorants basiques, tandis que l'affinité pour les colorants acides, teints en bain neutre, se trouve augmentée. Si l'on se sert d'eau chaude pour le lavage, l'affinité de la fibre, qui a été traitée au préalable par de l'acide sulfurique alcoolique, est plus grande pour les colorants basiques que si l'on a pris de l'eau froide pour le lavage, tandis qu'il se produit le phénomène inverse, si la laine a été traitée par une solution aqueuse d'acide sulfurique. L'affinité de la laine pour les colorants acides est considérablement accrue, si on la lave à l'eau chaude après traitement à l'acide sulfurique, soit aqueux, soit alcoolique.

L'acide chlorhydrique se comporte d'une manière tout à fait analogue à celle de l'acide sulfurique.

La laine traitée par l'acide acétique, puis lavée à fond, n'est pas modifiée dans ses propriétés tinctoriales.

Traitée par l'acide tartrique et lavée ensuite, la laine se teint en bain neutre avec les colorants basiques et les colorants acides.

En faisant bouillir la laine une heure avec une solution aqueuse de sulfate d'alumine, avec de l'acide sulfurique étendu ou de l'eau, elle subit une diminution de poids importante, due à une hydrolyse partielle, accompagnée de la formation d'aminoacides solubles.

Des essais faits à froid sur l'action de solutions normales au 1/10e d'acides sulfurique et chlorhydrique et d'ammoniaque sur la laine et la soie, ont montré qu'après 5 minutes l'action était la même qu'au bout de 2 heures : on se servait d'orange méthyle comme indicateur. La laine absorbe 2 équivalents d'ammoniaque, tandis que la soie absorbe 6,4 équivalents d'ammoniaque pour 1 d'acide chlorhydrique et 2 d'acide sulfurique.

La laine dégraissée a été teinte avec les acides libres des colorants purs, Ponceau crist., Rouge lithol, Rouge solide C et Jaune d'alizarine GGW. L'intensité des nuances n'était pas accrue par l'addition d'acides minéraux aux bains de teinture, et d'après les auteurs, l'acide minéral, en excès sur la quantité nécessaire à mettre en liberté le colorant acide, sert seulement à neutraliser la chaux combinée avec les groupes acides de la laine et provenant de l'alcalin ou de l'eau pure employée au dégraissage.

La laine fut aussi traitée avec une solution alcoolique de potasse, puis par de l'eau légèrement acide et lavée. La laine devenue jaunâtre par ce traitement, montrait un accroissement d'affinité pour la benzopurpurine 6B et le bordeaux extra, ce qui prouve que l'alcali s'était combiné à la fibre. L'action de la potasse alcoolique était tout à fait analogue à celle de la lessive de potasse employée dans des essais antérieurs.

La laine, traitée avec une solution alcoolique de chlorure de zinc à 1 % et lavée, montrait moins d'affinité pour les colorants acides, mais en avait plus pour l'azofuchsine G en bain neutre, que si elle avait été traitée par une solution aqueuse de chlorure de zinc.

La laine fut traitée par de l'acide sulfurique aqueux ou alcoolique, puis mordancée avec des sulfates d'alumine, de chrome ou de fer, et teinte ensuite avec du rouge d'alizarine S, du bleu d'anthracène WG, savonnée et lavée. Dans le cas du mordançage en chrome, le traitement à l'acide sulfurique est sans action. Sur alumine les nuances étaient plus foncées, et sur fer plus faibles, que quand la laine n'avait pas été traitée au préalable.

La laine mordancée au sulfate d'alumine, de chrome ou de fer, sans traitement préalable à l'acide étendu, perd toute affinité pour les colorants basiques, tandis que son affinité pour l'azofuchsine augmente. Si, après le mordançage, on passe la laine dans du carbonate d'ammoniaque étendu, elle acquiert beaucoup d'affinité pour les colorants basiques, mais n'en a presque plus pour l'azofuchsine.

La laine mordancée à l'acétate d'alumine perd presque toute affinité pour les colorants acides et basiques teints en bain neutre, tandis que mordancée au tartrate d'alumine elle acquiert beaucoup d'affinité pour les colorants acides.

Les différents produits de l'hydrolyse de la laine ont été étudiés dans leurs rapports avec les mordants et les matières colorantes. Les acides aminobenzoïques se comportent tout à fait différemment des acides aminocarboxyliques de la série grasse. Les premiers font que la laine peut tirer en bain neutre d'azofuchsine, tandis que les seconds ne confèrent pas cette propriété.

La présence de peptone rend les teintures en colorants basiques non solides au savon étendu : elle n'est pas favorable à la teinture des colorants acides en bain neutre, mais ne les empêche pas de teindre en bain légèrement acides.

Les produits de décomposition solubles, obtenus en faisant bouillir la laine avec de l'eau ou des acides étendus, ont toutes les réactions d'une peptone, et la non-solidité au savon et au frottement des colorants basiques peut s'expliquer par leur présence.

Une série postérieure d'essais ont montré que les teintures en colorants acides sur laine traitée au préalable avec 0.5 % d'acide sulfurique alcoolique étaient plus solides au savon que les teintures correspondantes sur laine non traitée, ou traitée par 0,5 % d'acide sulfurique aqueux, ou bien sur laine sortie d'un bain d'acide sulfurique.

Les conclusions générales des auteurs sont que la teinture de laine est accompagnée d'une décomposition hydrolytique progressive de la substance de la laine, qui donne naissance à des produits solubles. Cette décomposition est favorisée par les acides minéraux, et doit se produire dans une teinture normale.

Les produits de décomposition primaires ressemblent aux peptones et ont un effet nuisible sur la solidité des teintures faites sans acide minéral. Ces peptones se dissocient ultérieurement en donnant naissance à des amino-acides. R.

TEINTURE et développement des chromotropes avec l'acide formique, par M. S. KAPFF (*Färber-Zeitung*, 1905, p. 321).

Jusqu'à présent, la teinture avec les chromotropes se faisait avec du sulfate de soude et de l'acide sulfurique, ou de l'acide acétique, puis on ajoutait de l'acide sulfurique, du bichromate de potasse et de l'acide lactique, et on faisait bouillir 3/4 d'heure à 1 heure.

Au prix actuel de l'acide formique, on peut le substituer aujourd'hui à l'acide sulfurique et à l'acide lactique. Il donne en effet des teintures plus égales que l'acide sulfurique, et d'autre part, il peut remplacer l'acide lactique comme réducteur, vis-à-vis du bichromate de potasse. Le rôle de l'acide lactique est de réduire l'acide chromique à l'état d'oxyde de chrome, et de retirer tout le chrome du bain de développement, de manière que celui-ci puisse encore servir comme bain de teinture, en le portant sur la laine. L'acide formique jouit de ces propriétés, sans qu'on fasse intervenir l'acide sulfurique, qu'exige l'emploi de l'acide lactique.

De plus, l'acide formique possède le pouvoir égaliseur de l'acide acétique : il peut donc remplacer à la fois les acides sulfurique, lactique et acétique.

Au lieu de 3 % d'acide sulfurique et 3 % d'acide lactique, on emploie de 3 à 4 % d'acide formique à 85 %.

Les essais suivants ont été faits :

I.

2,5 % chromotrope FB.
3,5 — SO^4H^2 à 66°.
10.0 — SO^4Na^2.
Développer dans le même bain avec :
2,5 — $Cr^2O^7K^2$.
2,0 — SO^4H^2
2,5 — acide lactique 50 %.

II

2,5 % chromotrope FB.
3,6 — SO^4H^2.
10,0 — SO^4Na^2.
2,0 — $Cr^2O^7K^2$.
2,5 — acide formique 85 %.

III

2,5 % chromotrope FB.
3,5 — acide formique.
10,0 — SO^4Na^2.
2,5 — $Cr^2O^7K^2$.
2,5 — acide formique.

Après teinture, développer 1 heure au bouillon.

Le bain de développement à l'acide lactique paraît bleu, tandis que ceux à l'acide formique sont incolores, l'opération finie. De plus, les teintures II et III sont plus vives et plus intenses que le numéro I.

Au point de vue de la solidité, les écheveaux teints ont été tressés avec de la laine, du coton, et de la soie blancs. On les a fixés à une pièce de drap et foulé 2 heures en grand, puis lavés. D'autres échantillons ont été imprégnés de la liqueur du foulage et foulés, laissés 10 heures dans le savon et pendant ce temps foulés plusieurs fois et lavés. Enfin une partie fut plongée dans de l'eau distillée bouillante : on laissa refroidir, fit bouillir, puis refroidir à nouveau (potting).

Après l'essai de foulon, ni la laine, ni le coton, ni la soie n'étaient teints. Pendant le potting les trois essais teignirent l'eau en rouge : après lavage, les filés tressés étaient complètement blancs. Les teintures à l'acide formique subirent le moins de changement après tous les essais de solidité. Pour obtenir de bons résultats, il faut observer les prescriptions générales de la teinture en chromotropes et en particulier il faut faire bien bouillir les bains de teinture et de développement, au moins 1 heure.

Le bain de teinture ne doit pas dépasser 1 : 30, sous peine de voir le développement se faire trop lentement.

P.

REVUE DES BREVETS

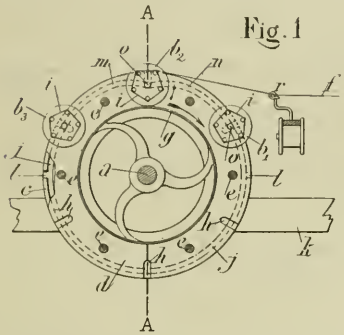
BREVETS FRANÇAIS

FIBRES TEXTILES.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé de fabrication de fils à l'aspect soyeux et de pellicules** [*Meister*] (B. F. 350220, 12 oct. 1904-21 nov. 1905).

On précipite la cellulose, en solution dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, par un alcali concentré. Par exemple : le fil d'une solution de cellulose à 5 % est reçu dans de la soude à 40 % et enroulé. On le lave ensuite à l'acide sulfurique à 12 %, puis à l'eau et on sèche.

Appareil pour le bobinage de la soie artificielle au moment du filage [*Société A. Lumière et ses fils*] (B. F. 350188, 24 sept. 1904-8 nov. 1905).



Appareil pour le bobinage de la soie artificielle.

Pour éviter toute perte de temps et de matière dans le changement de bobines lors du filage de la soie artificielle, on dispose les bobines b_1, b_2, b_3, autour d'une couronne à l'intérieur de laquelle tourne un tambour g, qui entraîne par contact une bobine b_2 tandis que les autres b_1 et b_2 restent immobiles. Quand la bobine b_2 est pleine, on fait tourner la couronne dd et la bobine b_1 venant en contact avec le tambour g se met à tourner. Le contact du fil est assuré par la nature de la bobine qui est en celluloïd ou en pellicule photographique.

Procédé de fabrication de soie artificielle [*G. Dietl*] (B.F. 356323, 21 juill.-27 nov. 1905).

Au lieu, comme on le fait actuellement, d'abaisser la teneur en eau de la cellulose nitrée (pyroxyline) d'abord par un séchage artificiel ou par pression, elle est ramenée, lorsqu'elle sort de l'appareil laveur, à une teneur d'eau de 35 p. % en moyenne, en la débarrassant uniquement de l'eau qu'elle détient mécaniquement, par un léger et court essorage dans un appareil centrifuge.

Dans cet état, elle peut encore se dissoudre dans la proportion satisfaisante de 17 à 23 kil. dans 100 litres de dissolvants connus : alcool, éther, alcool méthylique, acétone, etc., ou autres mélanges de ces corps, et peut après un filtrage préalable être filée au moyen de machines appropriées en fils artificiels qui, lorsqu'ils sont réunis à plusieurs pour former un gros fil total, ne collent pas sur les bobines.

Perfectionnements dans la fabrication des fils de cellulose brillants [*Société Linkmeyer*] (B. F. 356402, 25 juill.-29 nov. 1905).

Il est nécessaire d'employer des acides concentrés (35 à 65 %) pour éviter de décomposer le fil produit. Cette décomposition résulterait de la présence de l'ammoniaque libre. Aussi en extrayant cette ammoniaque par le vide, on peut filer dans un acide à 10-20 %.

Le fil quitte cette solution encore bleu ; aussi faut-il éliminer le cuivre par un second bain d'acide dilué.

Procédé de fabrication de fils artificiels pour soies, crins et tissus [*F. Fodtenhaupt*] (B. F. 356405, 25 juill.-29 nov. 1905).

On file des solutions de caséine dans une base, avec de la glycérine et on précipite par un acide.

On peut aussi se servir de solutions de caséine dans les acides concentrés ou dans une solution de chlorure de zinc concentrée. L'eau, dans ce cas, suffit à précipiter.

Les fils obtenus sont durcis à la formaldéhyde.

PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Préparation et utilisation de sels doubles de l'acide hydrosulfureux et d'un autre acide** [*J. Harding*] (B. F. 350189, 24 sept., 1904-8 nov. 1905).

En faisant agir des solutions d'hydrosulfites sur des sels neutres en poudre fine, comme les chlorures de sodium ou d'ammonium, il se forme des sels doubles cristallisés ayant probablement la formule : $(S^2O^2Zn)NH^4Cl$, et différents des sels du B. F. 293192 et additions.

ORGANIQUES. — **Procédé de fabrication de la peptone à base de fibroïne de soie** [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 355805, 1er juil.-13 nov. 1905).

Production de nouveaux dérivés d'anthracène [*Badische*] (B. F. 355929, 5 juil.-16 nov. 1905).

Condensation de l'anthranol avec les aldéhydes.

Procédé pour la préparation de la *m*.-tolylsemicarbazide [*Bayer*] (1re ad. 4271 au B. F. 349968, 29 août 1904-20 oct. 1905).

On enlève, par la chaleur, une mol. d'alcoylhalogène aux sels des imino-éthers de l'acide *m*.-tolylhydrazine carbonique.

Obtention de nouveaux produits de condensation des phénols-alcools [*Fabriques de Laire*] (B. F. 350180, 16 sept.-1905-28 oct. 1905).

En chauffant, sous pression réduite, des phénols-alcools on obtient des produits de condensation de formule inconnue, ayant l'aspect et les propriétés des gommes dures naturelles, copal, gomme laque, etc.

Procédé pour purifier l'o.-nitrotoluène [*Meister*] (B. F. 350200, 29 sept-1904-16 nov.-1905).

On fait cristalliser l'*o*-nitrotoluène industriel entre — 4° et — 16° C. et on turbine les cristaux qui sont constitués par de l'*o*.-nitrotoluène pur.

Obtention d'oxydes d'éthylène [*Poulenc frères et Fourneau*] (B.F. 350248, 22 oct.-1904-2 déc. 1905).

Ces oxydes appartiennent à la série de l'éthane et du benzène, et se préparent par l'action des alcalis sur les halohydrines correspondantes.

Procédé de fabrication de l'acide dialcoylmalonique et de dialcoylmalonylurées [*Meister*] (B. F. 350255).

Procédé de préparation de guanine au moyen de la cyanamido 4, 5, diamino 6, oxypyrimidine et de ses homologues.

Procédé pour la préparation d'esters d'aminoalcools nouveaux [*Bayer*] (B. F. 355367, 19 juin-30 oct. 1905).

Procédé de fabrication de l'acide lactique [*E. Mislin et L. Lewin*] (B. F. 355520, 16 mai-6 nov. 1905).

Le malt d'orge est ensemencé avec le ferment lactique (*acidificans longissimus*), ce qui économise la fabrication de la glucose dont on part généralement pour préparer l'acide lactique.

Procédé de fabrication de sels nouveaux de l'éther éthylique de l'acide *p.*-aminobenzoïque [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 355193, 13 juin-25 oct. 1905).

On fait agir un sel de naphtolsulfonique sur un sel de l'éther éthylique de l'acide *p.*-aminobenzoïque.

Procédé de fabrication de tétrachlorure de carbone [*C. Combes*] (1er add. 4269 du 18 août 1904-28 oct. 1905 au B. F. 312046).

Pour augmenter le rendement, on ajoute au S^2Cl^2, 1 % du $SbCl^3$, PCl^3 ou 1 ‰ d'iode.

Ensemble d'appareils pour la fabrication du tétrachlorure de carbone en continu [*J.-B. Febvre*] (B. F. 355423, 21 juin-31 oct. 1905).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de nouveaux acides nitro-alphylacidylaminonaphtolsulfoniques nitro-alphylaminoacidylaminonaphtol sulfo-aminoalphylacidylaminonaphtolsulfoniques ou aminoalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques et de nouvelles matières colorantes azoïques qui en dérivent** [*Société pour l'industrie chimique*] (add. 5034 du 29 mai-2 déc. 1905 au B. F. 321640).

Remplacement des aminonaphtolsulfo par les diaminonaphtoldisulfo :

$$C^{10}H^{5-x}\begin{cases} NH^2\ 1 \\ NH^2\ 2 \\ OH \\ (SO^3H)^x \end{cases}$$

qui après condensation avec les chlorures acides des nitroalphyles, donne les produits :

$$C^{10}H^{5-x}\begin{cases} NH^2 \\ NH.CO.R.NO^2 \\ OH \\ (SO^3H)^x \end{cases}$$

Ceux-ci se diazotent et se combinent aussi aux diazoïques.

Procédé pour la préparation de nouveaux colorants azoïques [*Bayer*] (add. 4857 du 9 janv.-4 nov. 1905 au B. F. 347376).

Remplacement d'une molécule de **1**-phényl-**3**-méthyl-**5**-pyrazolone ou d'α-méthylindol par 1 mol. β-naphtol. Les colorants mixtes obtenus teignent la laine sur bain acide, en nuances solides au foulon ne dégorgeant pas sur le blanc.

Procédé pour la fabrication de colorants nitro-*o.*-oxyazoïques susceptibles d'être chromés et cuivrés sur fibres [*Geigy*] (1re add. 4279 du 13 oct. 1904 au B. F. 350071).

Rectifications de nuances, dont la désignation dans le brevet principal n'était pas suffisamment exacte.

Procédé pour la préparation de colorants rouges à rouge bleuâtre susceptibles d'être chromés sur fibre [*Geigy*] (B. F. 350161, 7 sept. 1904-25 oct. 1905).

Combinaisons des diazo du **1**-amino-**2**-naphtol-**4**-sulfo nitré ou non. En particulier avec le **1**-phényl-**5**-pyrazolon on a des colorants rouge vif sur laine chromée.

Production de colorants nouveaux [*Bayer*] (B. F. 355046, 21 mars-21 oct. 1905).

Combinaison des diazo avec les thiazolsulfo obtenus par l'action de polysulfures alcalins sur les benzylidènes en benzylamino naphtol-sulfo. Les colorants formés teignent le coton du rouge écarlate au rouge bleuâtre.

Production de colorants azoïques dérivant de la bioxyquinoléine [*Badische*] (B. F. 355146, 10 juin-14 oct. 1905).

Avec les diazo des amines, la bioxyquinoléine forme des pigments insolubles ne se volatisant pas, de ton vif, solide à la lumière. Leur nuance va du jaune citron au brun rougeâtre.

Avec les diazo des amines sulfonés ou carboxylés, on a des colorants pour laine.

INDIGO. — **Procédé de réduction de l'indigo et de ses congénères** [*Badische*] (add. 4977 du 5 juill.-25 nov. 1905 au B. F. 348360).

On peut diminuer la concentration de la soude et même supprimer celle-ci complètement, le sel disodique de l'indigo bleu réduisant l'indigo en présence de fer.

Procédé de fabrication de dérivés leuco d'indigo [*Deutsch Gold und Silber Seheide anstalt v. Rössler*] (B. F. 356569, 31 juill.-4 déc. 1905).

On opère de façon à produire pendant l'opération même les amidures de métaux alcalins nécessaires à la condensation de glycines aromatique.

Pour cela, dans un mélange fondu de potasse et de soude (1 000 gr.), dont l'air a été chassé par un courant d'ammoniaque, on ajoute 120 gr. de sodium

puis lentement (3/4 d'heure) 425 gr. phénylglycinate de potasse et chauffe à 200° C. toujours en présence d'ammoniaque.

ANTHRACÈNE. — **Production de nouveaux dérivés de l'anthraquinone** [*Bayer*] (add. 4267 au B. F. 342195 du 11 août 1904-17 oct. 1905).

En traitant la **1. 8.** dioxyanthraquinone (chrysazine) par l'acide sulfurique fumant à 80 % SO^3 et l'acide borique, on a la **1. 4. 8.** trioxyanthraquinone.

Production d'une série de nouveaux dérivés de colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture et en impression. [*Badische*] (4e add. 5039, du 14 juin.-2 déc. 1905 au B. F. 349531).

On nitre, à 0°, avec de l'acide à 47° B. la benzanthronequinoléine (action de la glycérine sur les β-amino-anthraquinones. Le colorant nouveau forme, à chaud, avec les hydrosulfites, une cuve teignant le coton en bleu foncé passant au vert jaunâtre solide, par un lavage.

Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture et en impression [*Badische*] (5e add. 5045 du 22 juin-2 déc. 1905 au B. F. 349531).

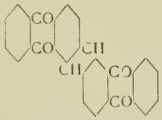
Remplacement de la glycérine par ses anhydrides ou éthers (chlorhydrines, acétines, etc.). Les produits formés restent les mêmes, seules les proportions mises en œuvre varient.

Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture et en impression [*Badische*] (6e add. 5046 du 22 juin-2 déc. 1905 au B. F. 349531).

En traitant, par les alcalis, à 160-230° C., l'α-benzanthronequinolène, et purifiant, on a un nouveau colorant teignant le coton en cuve, en bleu solide.

Production de nouveaux dérivés d'anthracène [*Badische*] (B. F. 345100, 8 juin-23 oct. 1905).

La méthylanthraquinone, traitée à 150-170° C., par les agents de condensation (potasse et alcool), se transforme en un produit $C^{36}H^{14}O^4$, qui a probablement pour formule :



qui, avec les réducteurs, forme une cuve teignant le coton en jaune foncé très solide.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

IMPRESSION. — **Rouleaux-brosses pour l'impression** [*Société Lumière et ses fils*] (B. F. 350187, 24 sept. 1904-8 nov. 1905).

Remplacement des garnitures habituelles de ces rouleaux, — crins, feutre, molleton, etc., — par des bandes étroites de pellicule photographique non sensibilisée, de quelques centimètres de longueur, fixées à la surface du rouleau, et en quantité suffisante pour former une couverture serrée en forme de brosse à poils.

Production de dérivés aldéhydiques et leurs applications comme rongeants [*Badische*] (add. 4948 du 24 juin-15 nov. 1905 au B. F. 350607).

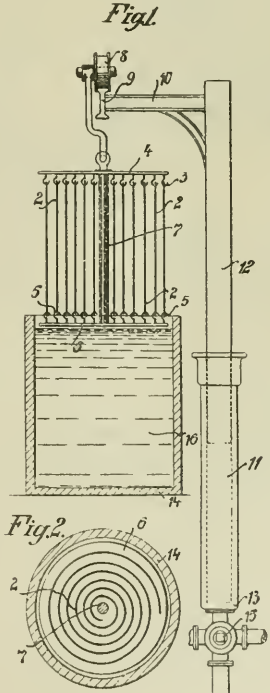
Préparation des aldéhydes sulfoxylates par l'action du zinc sur les sels de zinc ou d'ammonium des aldéhydes sulfureux ou sur un mélange d'aldéhydes, de bisulfites ou d'hydrosulfites.

Mode de rongeage sur fonds en couleur [*Badische*] (B. F. 355117, 9 juin-24 oct. 1905).

Addition, aux sulfoxylates, de fer, métal ou oxyde pour ronger les azoïques résistants (bordeaux d'α-naphtylamine, brun benzidine, etc.). (Voir *R. G. M. C.*, n° 109, p. 15.)

TEINTURE : MACHINES. — **Procédé de teinture de tissus en dégradé** [*Rheinische web sthuhl und apprelur maschinen-fabrik*] (B. F. 355887, 5 juil.-14 nov. 1905).

Le tissu est accroché à la façon ordinaire au-dessous de la plaque L, le tout étant supporté par un



Appareil pour teindre en dégradé.

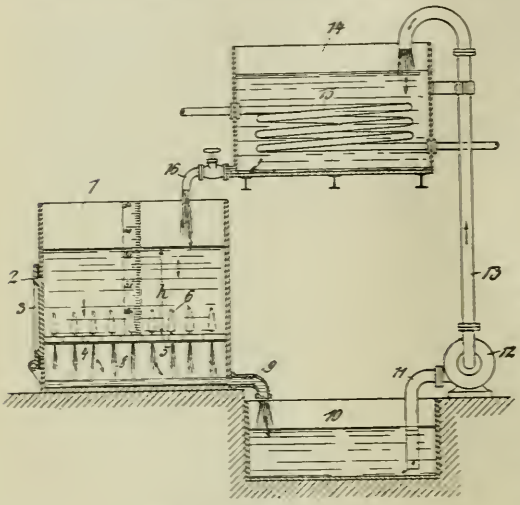
Fig. 1, schéma de l'appareil ; fig. 2, un mode de moulage du tissu.

piston de presse hydraulique. Un robinet 15 permet d'introduire plus ou moins rapidement le tissu dans

le bain de teinture 16 et de le retirer de même, d'où des effets de dégradé, en largeur ou en longueur suivant la façon dont le tissu est attaché.

Procédé et dispositifs pour le traitement de fils sur bobines en vue de la teinture du blanchiment, du lavage, du dégraissage, du mordançage et de l'imprégnation [*H. Giesler*] (B. F. 356371, 24 juill.-28 nov. 1905).

L'avantage de ce procédé résiderait dans la grande circulation du bain de teinture, à une grande vitesse,



Appareil pour teindre en bobines.

ce qui, en déposant peu de couleur à la fois, permet d'obtenir une grande régularité. Le bain est porté à l'ébullition dès le début; et on peut y ajouter, au cours de la teinture, tous les ingrédients en vue d'arriver à la nuance voulue.

Machine permettant de traiter au large en vue de les dégraisser, blanchir, teindre, mercériser, etc., les pièces de tissus [*C. L. Rothwell, Jackson et E. W. Hunt*] (B. F. 356712, 5 août-7 déc. 1905).

Cet appareil très complexe comprend un cylindre à fond mobile dans lequel on introduit un wagon portant le tissu enroulé au large. Un mécanisme extérieur approprié permet un mouvement de renversement de marche qui fait dérouler le tissu et l'enrouler sur un autre axe et *vice versa*, le tout se passant à l'intérieur du cylindre.

Procédé de traitement des fils de laine et de mi-laine sur bobines, en vue de la teinture, du blanchiment, du dégraissage et de l'imprégnation [*H. Giesler*] (B. F. 355753, 29 juin-11 nov. 1905).

On retire des bobines, la douille ordinaire en papier et on lui substitue une douille perforée, en métal, les bobines étant chauffées pour faciliter l'enlèvement de l'enroulement et empêcher sa déformation.

PAPIERS. — **Impression des papiers de teinture** [*Fleury*] (B. F. 350249, 22 oct. 1904-2 déc. 1905).

Remplacement de la colle ou de la gomme par un composé de caséine insolubilisé à la formaldéhyde.

Ex. : On dissout la caséine, en poudre dans 3 à 7 p. d'eau, on ajoute 12 à 18 % de borax du poids de la caséine, on chauffe pour dissoudre le tout. Ce produit est mélangé à une couleur appropriée, et on imprime le papier que l'on soumet ensuite à l'action de l'aldéhyde formique.

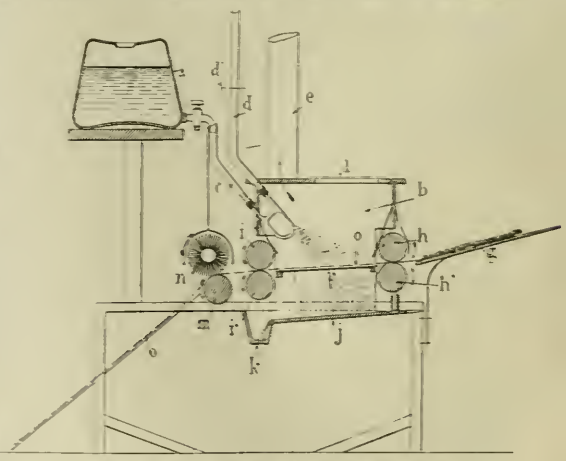
CUIRS ET PEAUX. — **Teinture et secrétage des peaux, rognures de peaux et poils par vaporisage** [*C. et E. Pichard*] (B. F. 355121, 9 juin-24 oct. 1905).

Il s'agit de l'emploi de la pulvérisation, à la teinture des peaux et poils, l'air comprimé relevant les poils, comme le fait la brosse généralement employée.

Cette machine comporte essentiellement un récipient *a* contenant l'azotage du mercure ou autre liquide à injecter pour secréter les peaux. Le liquide est amené dans une chambre *b* par un conduit *c* dont l'extrémité est voisine de celle du tube *d* qui amène l'air comprimé.

La chambre *b* est munie d'une cheminée d'aspiration *e* et comporte intérieurement une grille *f*.

Les peaux disposées en *g* sont poussées à la main jusqu'à ce qu'elles soient saisies entre les rouleaux *h*, *h* : livrées alors à elles-mêmes,



Appareil pour la teinture et le secrétage des peaux.

elles passent dans la chambre *b*, puis d'autres rouleaux *i*, *f* les prennent à la sortie de cette chambre

avant que leur tête ait abandonné les rouleaux précédents.

Dans son passage dans la chambre *b*, chaque peau se présente la queue la première de façon que l'air comprimé venant du tube *d* rebrousse les poils, tout en vaporisant le liquide amené par le tube *c*.

Pendant tout le parcours de la peau de *h* en *i*, la peau et les poils se trouvent soumis au jet de liquide finement divisé. On fait pénétrer le liquide plus ou moins profondément dans les poils en donnant plus ou moins de pression d'air ; à cet effet on peut munir le conduit d'air comprimé *d* d'un robinet de réglage *d'* ; le liquide en excédent passe à travers la grille *f* et s'écoule par le plan incliné *j* dans la gouttière *k*. Les vapeurs nocives s'échappent par la cheminée d'aspiration *e*.

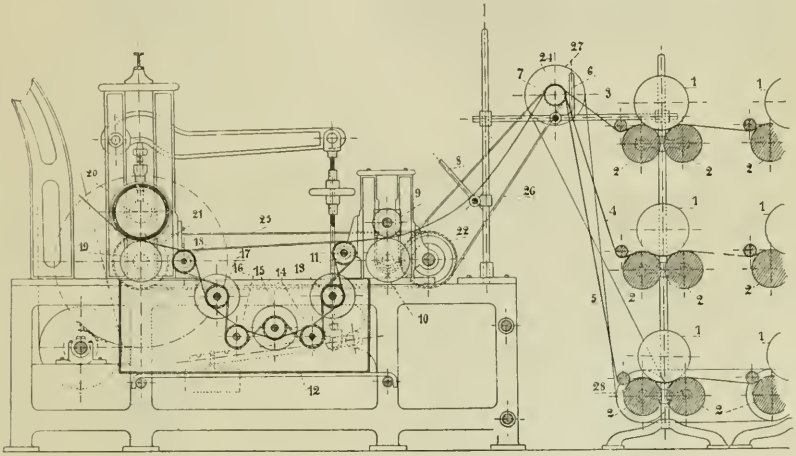
Dans le secrétage, certains des produits injectés étant corrosifs, la chambre *b* est rendue complètement étanche et, dans ce cas, le dessus de ladide chambre peut être muni d'une ouverture avec glace mobile permettant l'inspection du travail.

A leur sortie de la chambre *b*, les peaux passent sur un cylindre *m* pendant que les poils sont lissés par une brosse circulaire *n* tournant en sens contraire du rouleau. Après avoir suivi le trajet figuré sur le dessin annexé par le trait *o*, les peaux quittent alors la machine.

LAVAGE. — **Machine à laver la laine sur bobines** [*Ernoult et Cie*] (B. F. 356277, 13 juill.-24 nov. 1905).

Les bobines de laine 1, en nombre indéterminé, sont placées sur un ratelier, composé de rouleaux 2, lesquels, animés d'un mouvement de rotation, permettent le dévidage facile des bobines.

Les rubans de laine, répartis en trois groupes 3, 4,



Machine à laver la laine en bobines ; coupe de la machine.

5, passent entre les guides 6, contournent le cylindre 7, pénètrent entre les guides 8, et de là, entre les cylindres 9 et 10, pour passer ensuite sur celui 11 et entrer dans le bac à eau 12 ; ils sont lavés dans ce dernier, et, continuant leur course sur les rouleaux 13, 14, 15, 16, 17, sortent du bac, passent sur le rouleau 18, sont pressés entre les rouleaux 19 et 20, pour aller ensuite à la plieuse.

Le rouleau 20 est garni de laine ou de feutre pour amortir la pression ; celle-ci est réglée par le mouvement de bascule actuellement en usage.

Les rouleaux 13, 15 et 17 sont à gorges ; c'est dans ces dernières que passent les nappes de rubans.

Le mouvement de rotation de ces divers rouleaux est obtenu au moyen de pignons dentés et chaînes, ainsi que le représente la figure 1 du dessin annexé.

Les pignons 21, 22, 23, 24, chaînes 25, 26, poulies 27, 28, etc., impriment le mouvement de rotation aux rouleaux 2 du râtelier.

La vitesse des rouleaux du râtelier est réglée sur celle des rouleaux situés dans le bac, afin qu'il n'y ait aucun tirage sur les rubans de laine et que le dévidage s'opère facilement ; l'on peut, de cette façon, donner plus de vitesse à la machine et obtenir ainsi une plus grande production.

APPRÊTS. — **Machine à apprêter et lustrer la soie** [*X. Brossart*] (B. F. 354849, 31 mai-14 oct. 1905).

La machine comprend un bâti principal supportant une série de bâtis inclinés supportant les bobines ainsi qu'un châssis mobile porte-fils. A l'aide de dispositifs spéciaux, ces fils sont trempés dans une solution d'apprêt dont l'excédent est enlevé par divers moyens, ces fils étant finalement séchés à la vapeur.

Machine à bronzer [*D. Gardner et J.-O. Newton*] (B. F. 354946, 5 juin-18 oct. 1905).

Cette machine comprend des bacs ou augets, oscillants avec un fond, en peau de chamois ou flanelle, à travers lequel filtre la poudre métallique. Le papier, enduit d'une matière adhésive, passe sous le fond des bacs et se charge de bronze, l'excédent étant enlevé par une boîte oscillante recouverte d'une peau de chamois.

Machine à apprêter les velours et peluches [*C.-T. Laurent*] (B. F. 354882, 3 juin-17 oct. 1905).

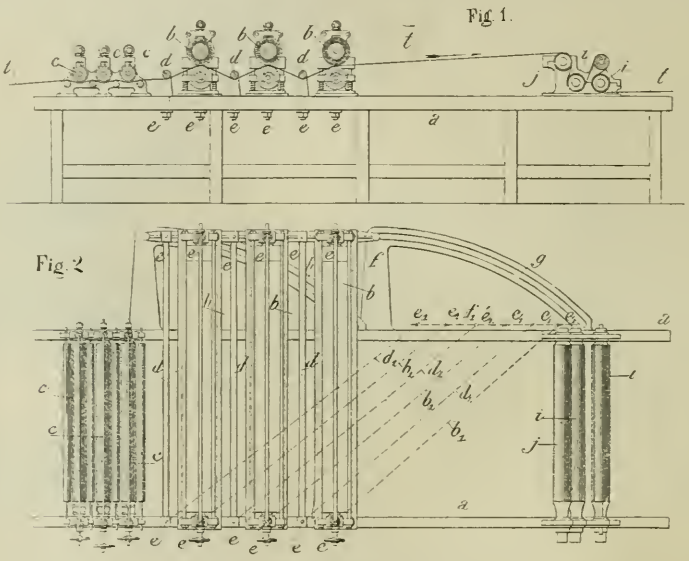
Les divers organes sont montés, dans l'ordre où ils doivent travailler le tissu, sur deux bâtis paral-

lèles a,a; le tissu t, marchant de gauche à droite, passe d'abord sous les cylindres cardeurs c, qui fonctionnent de la manière connue, il passe ensuite sous les brosses cylindriques b, qui peuvent être en nombre variable et qui sont montées sur des bâtis de la manière suivante :

Les brosses b, ainsi que les rouleaux de renvoi d qui dirigent le tissu, sont assez longs pour pouvoir travailler toute la largeur du tissu sous une inclinaison de 45 degrés environ; les chaises et paliers, qui les portent sont munis de pivots verticaux e, e, qui leur permettent d'osciller, d'un côté sur l'un des bâtis a, et de l'autre sur une longrine f. On peut ainsi obliquer tout ensemble les brosses et les rouleaux sans qu'ils cessent d'être parallèles, et les amener jusqu'à la position figurée par leurs axes en b_1, d_1; pendant ce mouvement, la longrine f est portée et guidée par ses extrémités, dans deux coulisses circulaires g, décrites avec un rayon convenable. Les brosses peuvent ainsi être amenées à l'inclinaison voulue, et cette inclinaison peut être variée à volonté pendant le travail.

La première brosse à l'entrée du tissu est ordinairement en poil dur, la seconde en poil plus souple et la troisième en panne; on peut d'ailleurs, suivant la nature du tissu et les effets à obtenir, varier la nature et le nombre de ces brosses.

Le tissu suivant toujours un chemin rectiligne



Machine à apprêter les velours et peluches.
Fig. 1, Élévation-coupe ; fig. 2, plan.

malgré l'obliquité des brosses, passe ensuite sur les cylindres chauffés i et j, pour être lustré d'abord à l'envers et ensuite à l'endroit, puis va se plier de la manière ordinaire. On pourrait encore sur le parcours de la machine établir une raseuse de système connu.

Perfectionnements aux encolleuses [*Société d'Hallouin Lepers*] (B. F. 356761, 2 août-8 déc. 1905).

Presse à satiner les glands de bonnets tures [*R. der Zacarian*] (B. F. 356771, 9 août-8 déc. 1905).

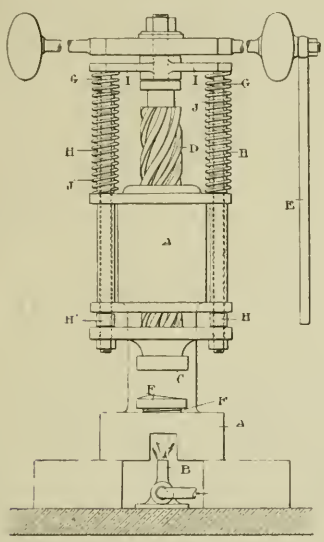
Cette presse est destinée à remplacer le travail au maillet à la main. Elle se compose d'un corps A, en fonte, fixé par sa base sur une table ou support quelconque. Cette base est creuse et percée d'une ouverture dans laquelle on peut introduire un petit brûleur à gaz ou à essence B servant à chauffer le tas F en acier poli. Ce tas a un profil particulier à double pente afin que l'extrémité ou pointe du gland ne soit pas écrasée, ce qui occasionnerait des ruptures de fils.

Le plateau mobile C de la presse est actionné, comme dans les presses ordinaires à balancier, au moyen d'une vis D à pas très allongé, mue à la main par le levier E. Toutefois, pour ne pas écraser le gland, la course du plateau C est limitée et il s'arrête à quelques millimètres du tas F. Cet arrêt est produit grâce à l'interposition sur les tiges-guides GG, de tubes métalliques HH, de sorte que, quand les bras II viennent porter contre la partie supérieure de ces tubes, le mouvement du balancier est arrêté.

La hauteur laissée libre entre le plateau C et le tas F peut être réglée à volonté au moyen des rondelles F' interposées entre le bâti et ledit tas.

Pour se servir de la presse, on allume le brûleur B et lorsque le tas F est suffisamment chaud, on place le gland au-dessus. Après un quart de tour du balancier l'opération est terminée et le plateau C remonte immédiatement sous la poussée des ressorts JJ. Sa course est limitée par les bagues H' H'

qui permettent de conserver toujours la poignée E du balancier à portée de la main.



Presse à satiner les glands de bonnets turcs.

Les nœuds ainsi aplatis possèdent le brillant satiné par suite de la chaleur du tas F qui fait fonction le fer à repasser.

Procédé de traitement des étoffes, draps, papiers, autres substances en vue d'en assurer la solidité et l'imperméabilité [*M. Pomortzeff*] (B. F. 356497, 28 juillet-30 nov. 1905).

1) Pour le premier mélange on prend pour 1 kil. de gélatine ou de colle, 0,5 à 1,5 kil. d'acétate ou d'hydrate d'aluminium dilués dans 2 à 4 litres d'acide acétique à 80-90 % d'acide. Pour éviter de la roideur dans les tissus imprégnés, on pourrait ajouter à la composition susmentionnée de 1/4 à 1/2 litre de glycérine, et, pour communiquer aux tissus une certaine élasticité, on pourrait ajouter 100 grammes de camphre, ou même plus.

2) Pour le second mélange, on prend de 1/2 à 2 kil. soit d'une des substances ci-après énumérées, soit d'une combinaison de plusieurs d'entre elles : cérosine, paraffine (vaseline), stéarine, résine (colophane), colle résineuse, gomme arabique, etc., dilués dans 2 à 4 litres d'un mélange de térébenthine et d'alcool (en proportion de 1/2 à 1).

Les deux mélanges sont ensuite réunis puis chauffés et on introduit de l'eau (10 à 20 litres) dans la composition obtenue.

3) Dans la composition préparée comme indiqué ci-dessus, on introduit 1/50 à 1/20 kil. de bichromate de potassium, ou de 1/10 à 1/5 litre d'une solution de formaldéhyde (40 %), ou bien on trempe le tissu imprégné avec ladite composition directement dans une solution contenant de 2 à 3 % de formaldéhyde.

IMPERMÉABILISATION. — **Procédé pour la production d'une masse et de tissus pouvant résister à l'eau, aux agents chimiques et autres similaires** [*Société Mönnig*] (B. F. 356927, 14 août-13 déc. 1905).

On dissout de l'alun dans de la cire de Carnauba fondue ; un tissu plongé dans ce mélange devient inaltérable à l'eau et aux agents chimiques sans changer d'aspect.

On augmente la dureté et la solidité des matières teintes en ajoutant à la masse des colorants ou autres matières ; par exemple, en préparant un mélange de 300 gr. alun calciné, 1 k. cire de Carnauba, 300 gr. craie lavée et 300 gr. Kieselguhr, et en plongeant à chaud un tissu assez épais de coton, celui-ci devient élastique et solide comme du caoutchouc durci.

DIVERS. — **Nouveaux produits industriels obtenus par l'application de phototypies tirées sur satin** [*Société Lyonnaise de phototypie*] (B. F. 350325, 21 nov. 1904-12 janv. 1906).

BIBLIOGRAPHIE

FORMANEK. — **DIE QUALITATIVE SPEKTRALANALYSE ANORGANISCHER UND ORGANISCHER KORPER.** Zweite, vennehrte auflage. Berlin, R. Mückenberger, 1905.

La première édition de cet ouvrage avait paru en 1900. L'auteur y a fait des additions rendues nécessaires par la construction de nouveaux appareils d'une part, par l'étude de nouveaux spectres d'autre part. Plusieurs spectres de flamme nouveaux ont été décrits et figurés. Une addition importante à l'ouvrage est la description et la figuration d'un grand nombre de spectres d'absorption de substances organiques, spécialement de matières colorantes. Les spectres au lieu d'être rapportés à une échelle arbitraire, comme il n'arrive que trop souvent, ont été, tant dans la description que dans les dessins, rapportés aux longueurs d'onde.

Il ne faut d'ailleurs pas chercher dans ce livre les développements théoriques ni sur la théorie de la dispersion, ni sur les relations qui existent entre les raies du spectre d'émission d'un même corps. C'est un ouvrage pratique, destiné à servir de guide du laboratoire et où l'auteur a été moins soucieux de donner la liste complète des raies qu'on a pu déterminer dans le spectre d'un corps, que de signaler celles qui sont le plus typiques et qui donnent au spectre sa physionomie.

W. H.

VIe CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE

Ce Congrès se tiendra à Rome du 26 avril au 3 mai 1906, sous la présidence de M. le professeur E. Paterno, vice-président du Sénat, et la présidence d'honneur du professeur S. Cannizaro.

Pour tous renseignements relatifs au Congrès, s'adresser au Secrétaire Général, via Panisperna, 89, Roma, Italia.

VARIA

Nous avons reçu la lettre suivante :

Rochefort-sur-Mer (date de la poste).

Le Maire de la ville de Rochefort, chevalier de la Légion d'honneur et officier de l'Instruction publique, à Messieurs les Membres de la Société chimique de Paris.

Messieurs,

La ville de Rochefort a considéré comme un devoir de rendre un hommage public à la mémoire du grand chimiste qui fut son enfant : Édouard Grimaux.

Elle a voulu, non seulement honorer le savant illustre, mais le donner en modèle aux générations futures.

Vous connaissez sa vie laborieuse, son enthousiasme pour cette brillante théorie atomique, qu'il fut un des premiers à propager chez nous; esprit vif, pénétrant, toujours attiré par les mystères de la constitution intime de la matière, il poursuivait ce problème difficile à résoudre, mais combien fécond en résultats d'une importance capitale : produire dans son laboratoire, *in vitro*, comme vous dites, les composés élaborés dans l'organisme vivant. Il y réussit dans plusieurs cas, et d'autres, qui le suivent, iront plus loin encore, pénétrant de plus en plus intimement dans la connaissance des phénomènes de la vie.

Les travaux de Grimaux, aussi nombreux qu'importants, ont été énumérés dans le beau discours de M. Lauth, qui aimait autant l'homme qu'il admirait le savant. Ses principales découvertes ont été celles des glycols aromatiques qu'on avait vainement cherché à obtenir avant lui, ses synthèses partielles ou complètes des dérivés de l'acide urique, de l'acide citrique, de la codéine qu'il a obtenue par la transformation de la morphine, sa synthèse partielle de la quinine obtenue par la transformation de la cupréine, celle de la dextrine et d'un sucre fermentescible, ses belles recherches sur les albuminoïdes et la production artificielle des matières colloïdales azotées, voisines des matières protéiques, ses travaux sur les dérivés de la cinchonine, etc.

Outre ces travaux de laboratoire, Grimaux a écrit d'excellents livres classiques d'une clarté admirable, une multitude d'articles et de notices dans les recueils scientifiques.

Professeur de chimie générale à l'Institut agronomique, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique, il trouvait encore le temps de s'occuper d'œuvres littéraires et se montrait un écrivain admirable dont le style, d'élégante clarté, avait bien ce cachet de netteté et de précision qui fait pénétrer dans l'esprit de ses lecteurs les vérités les plus abstraites et les idées les plus ardues. Sa biographie de Lavoisier est un monument, et jusqu'au moment de sa mort il travailla à *La vie et l'œuvre de Ch. Gerardt*, en collaboration avec le fils de l'illustre chimiste.

Quelque modeste que fut Grimaux, sa collaboration fut recherchée par toutes les grandes sociétés savantes : il fut trois fois Président de la Société chimique, l'Académie des Sciences l'élut comme membre en 1894, et l'Association française pour l'avancement des sciences le proclama son Président en 1898.

Il était, en France comme à l'étranger, dit M. Lauth, considéré comme un des représentants les plus autorisés de la doctrine atomique, comme un de nos savants les plus éminents ; ses découvertes avaient excité partout l'admiration du monde scientifique.

Édouard Grimaux est né à Rochefort, le 3 juillet 1835 ; son père était pharmacien-professeur à l'École de Médecine navale de notre ville. Après avoir été lui-même pharmacien de la marine, Édouard Grimaux démissionna en 1857, se maria et s'établit pharmacien civil à Sainte-Hermine, en Vendée. C'est là, sans aucune ressource scientifique sérieuse, qu'il se lança, seul, dans l'étude approfondie de la chimie, et qu'il inaugura cette existence de labeur acharné, tenace, qui devait le conduire aux plus hauts sommets de la science. Grimaux dut tout à sa volonté, à son intelligence, à son travail : *Magni laboris exemplum !*

Nous devions aux membres de la Société chimique de lui donner connaissance de l'hommage d'admiration que nous voulons consacrer à l'un des leurs et nous serions heureux de les voir s'associer à nous pour accomplir une œuvre qui nous tient à cœur.

Veuillez agréer, Messieurs, l'assurance de mes sentiments de haute considération.

Le Maire de Rochefort,
E. Marianelli.

« Je souhaite bien vivement que l'appel de M. le Maire de Rochefort soit entendu : comme élève et ami du regretté Grimaux, j'ai pu apprécier ses grandes qualités de cœur, son dévouement à ses amis, sa passion de la science, et j'ai conservé de sa mémoire un pieux souvenir.

« Applaudissant à l'initiative de M. le Maire de Rochefort, je serai heureux de lui transmettre les souscriptions qu'on voudra bien nous envoyer. L. L.

PREMIÈRE LISTE

Lauth (Ch.), directeur honoraire de l'École de chimie (2e souscription)...	20 francs.
Lefèvre (Léon), directeur de la *Revue générale des matières colorantes*....	20 —
Prud'homme (M.), directeur technique de la *Revue générale des matières colorantes*.....	20 —
Total..... ...	60 francs.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corneil par Ed. Carré, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 111. — Tome X — 1er Mars 1906

LE VAPORISAGE A HAUTE TEMPÉRATURE, A LA CONTINUE

Par M. Léon LEFÈVRE.

Dans l'un de nos précédents numéros (6 janvier 1906, n° 109, p. 12), nous avons décrit, d'après un brevet, un appareil pour le vaporisage, à la continue, à haute température et en volume réduit, et nous ajoutions qu'à première vue, cet appareil nous paraissait susceptible d'amener des changements dans certaines méthodes d'impression.

En effet, si dans certains cas, un vaporisage à basse température est utile, et même indispensable, par exemple pour la fixation des couleurs formant laques sur la laine, avec le campêche, etc., il en est d'autres où les réactions déterminées par le vaporisage, ont besoin, pour s'effectuer, d'agents chimiques énergiques ou, ce qui est beaucoup plus pratique et plus simple, d'une haute température.

Le vaporisage des tissus en général, n'a été envisagé, jusqu'à présent, que comme une chose où la pratique et la parfaite connaissance de l'appareil employé peuvent amener des résultats satisfaisants. Une étude scientifique sur cette question complexe reste encore à faire. Aussi voyons-nous figurer invariablement au programme des prix de la Société industrielle de Mulhouse, depuis 1876, un prix et une médaille « pour un mémoire traitant de toutes les questions concernant le vaporisage des impressions sur coton, laine et soie ». Il est infiniment probable que la meilleure température de fixation (pour ne parler que de ce facteur) des différentes classes de colorants n'est pas invariablement celle dont on dispose dans l'appareil à la continue ordinaire, c'est-à-dire 100 à 104° C.; mais que certains colorants, même certaines classes de colorants, ainsi que différentes fibres textiles doivent avoir des températures différentes auxquelles on obtient la fixation la plus parfaite, ou la plus rapide. Il est, par exemple, impossible de fixer certains colorants d'alizarine dans un Mather-Platt, il faut avoir recours à la cuve fermée. Or on peut se poser la question : est-ce la pression ou la plus haute température obtenue grâce à cette pression qui contribue à la fixation de ces colorants? L'appareil Simon-Weckerlin pourra nous éclairer sur beaucoup de points semblables, les auteurs disent d'ailleurs qu'il est facile, avec leur appareil, de graduer la température depuis 105° jusqu'à 140° C. (1).

Mon intention, dans cet article, est d'exposer simplement les résultats qu'il m'a été donné de voir et d'appeler l'attention des intéressés sur la grande facilité et la diversité d'action que permet l'appareil de MM. Simon et Weckerlin.

L'appareil en lui-même a été suffisamment décrit pour qu'il soit nécessaire d'y revenir. Toutefois les inventeurs y ont apporté quelques modifications, la vue des figures 1 et 2 et de la légende permettra d'apprécier les changements opérés. Je signalerai seulement le remplacement du système de suspension du tissu, décrit dans le brevet, par un ensemble de rouleaux, plus simple au point de vue mécanique et donnant de meilleurs résultats.

L'appareil contient 80 m. de tissu.

Les deux points qui m'ont particulièrement frappé dans le fonctionnement du système, c'est d'une part l'économie de vaporisation par rapport aux appareils habituellement employés, et d'autre part l'utilisation de la haute température pour obtenir des effets de rongeage particuliers, impossible à effectuer autrement sans l'emploi de formules compliquées ou une grande dépense de vapeur.

Comparativement aux appareils à vaporiser ordinaires, dont le type le plus connu est le

(1) Des altérations, sublimations, etc., des fonds teints n'ont pas été observées à 140° C.; du reste, l'écart de 40° C. n'est pas assez grand pour justifier de pareilles craintes. Quant à l'altération que seule pourrait subir la laine, il ne pourrait être question que d'un jaunissement du blanc, dans les cas où on travaillerait sur laine chlorée avant impression (mousseline de laine) et si on l'exposait à un vaporisage sec à 140° C. prolongé.

« Mather-Platt », le nouvel appareil permet d'obtenir rapidement et économiquement une température de 125°C. avec de la vapeur ayant une pression de 4k,5 à l'entrée de l'appareil et une température de 140°C. avec de la vapeur à 6 kil.

Si je ne me trompe, même par l'addition, dans le haut des appareils ordinaires, de plaques chauffantes, ou d'autres éléments de chauffage, on ne peut guère dépasser dans ces appareils une température maximum de 105 à 107° C. et certainement avec une dépense de vapeur élevée, puisque, avant de commencer le vaporisage, il faut échauffer l'appareil pendant environ 2 heures ou tout au moins une bonne heure et demie. Le chauffage des parois de l'appareil Simon-Weckerlin, avant de pouvoir commencer le vaporisage, demande seulement vingt minutes.

L'économie de vapeur avec le Simon-Weckerlin résulte, en outre, de son volume réduit; son encombrement est à peu près quatre fois moindre que celui des vaporisages habituels.

J'ai entendu dire que, tout compte fait, on consomme *quatre fois* moins de vapeur avec le nouvel appareil qu'avec les anciens. Il est facile d'ailleurs de vérifier et de contrôler ce chiffre par des essais comparatifs.

Cette économie n'est pas la seule; il en est une autre qui découle de l'emploi d'une haute température, c'est celle de produits chimiques dans le rongeage des couleurs par exemple; elle s'explique d'elle-même, car il est connu que toujours la chaleur facilite les réactions chimiques.

A titre d'exemple, je citerai les chiffres suivants que j'ai tout lieu de croire exacts.

Pour ronger le rouge paranitraniline, avec l'hyraldite A, en travaillant dans les conditions habituelles de vaporisage, il faut compter, en moyenne, sur une consommation de 450 à 500 gr. de rongeant par kil. de couleur; avec le vaporisage à haute température, 300gr. suffisent. La différence est sensible.

Je dois encore mentionner un avantage marqué du nouveau système de vaporisage : c'est sa rapidité. En général, une durée d'une minute à une minute et demie est largement suffisante pour toutes les finesses de blanc.

Il convient également de faire observer qu'avec l'appareil Simon-Weckerlin, le vaporisage s'effectue dans un milieu absolument exempt d'air, d'où une constance absolue dans les résultats qui sont toujours rigoureusement conformes, et une grande sécurité dans le travail des articles rongés.

A propos de la rongalite (n° 109, p. 15) dont l'application exige l'absence complète de l'air, la Badische, pour arriver à ce résultat, a recommandé, dans ses circulaires, l'emploi d'un appareil de vaporisage assez compliqué, qui a fait dire à notre collaborateur que ce serait là un obstacle à l'utilisation du nouveau rongeant. Avec l'appareil Simon-Weckerlin, l'emploi, non seulement de la rongalite, mais encore de tous les colorants qui s'impriment à l'état réduit : noir immédiat, indone immédiat, indanthrène, devient d'une grande facilité.

Il faut insister particulièrement sur les indanthrènes dont on connaît la grande solidité à la lumière, à la lessive et au chlore. Jusqu'à présent, le vaporisage pour ces couleurs avait donné des nuances irrégulières, et il fallait avoir recours, pour les appliquer, au procédé à la soude caustique dont on connaît les nombreux ennuis. L'absence complète d'air, dans le nouveau procédé de vaporisage permet l'usage des colorants de la série de l'indanthrène avec un succès complet, et par une méthode expéditive et simple. Et, conséquence prévue, l'impression de l'indigo se fait d'une façon qui ne laisse rien à désirer.

Pour arriver à cette absence complète d'air dans leur appareil, les inventeurs ont disposé des robinets *h* aménagés dans le haut de la chambre, ils permettent l'évacuation de l'air avant l'introduction de la vapeur intérieure. Quand l'air est complètement purgé, ces robinets sont fermés; grâce au système d'entrée et de sortie du tissu, sous un rouleau *k* faisant joint (voir fig. 1), il ne peut y avoir aucune rentrée d'air.

Mais certaines couleurs se fixent plus rapidement au contact de l'air; dans ces cas, on introduit, dans le vaporisage, la quantité d'air chaud voulue, à l'aide d'un injecteur du type Kœrting; le dosage peut même se faire assez rigoureusement.

De même, quand il est nécessaire d'avoir un vaporisage humide, il suffit d'introduire de la vapeur très humide. Évidemment, dans ces conditions, on ne peut monter à une aussi haute température qu'avec la vapeur sèche, mais néanmoins on arrive facilement à l'intérieur à 112°-115° C., ce qui permet d'éviter toute coulure.

Je terminerai cet exposé en donnant quelques détails sur le rongeage, à haute température, du grenat d'α-naphtylamine. On connaît la difficulté d'obtenir, avec cette couleur azoïque, de beaux blancs, et cependant cette fabrication offre un grand intérêt; aussi a-t-on essayé, un peu de tous les côtés, d'arriver à ronger ce colorant, comme on ronge le rouge para.

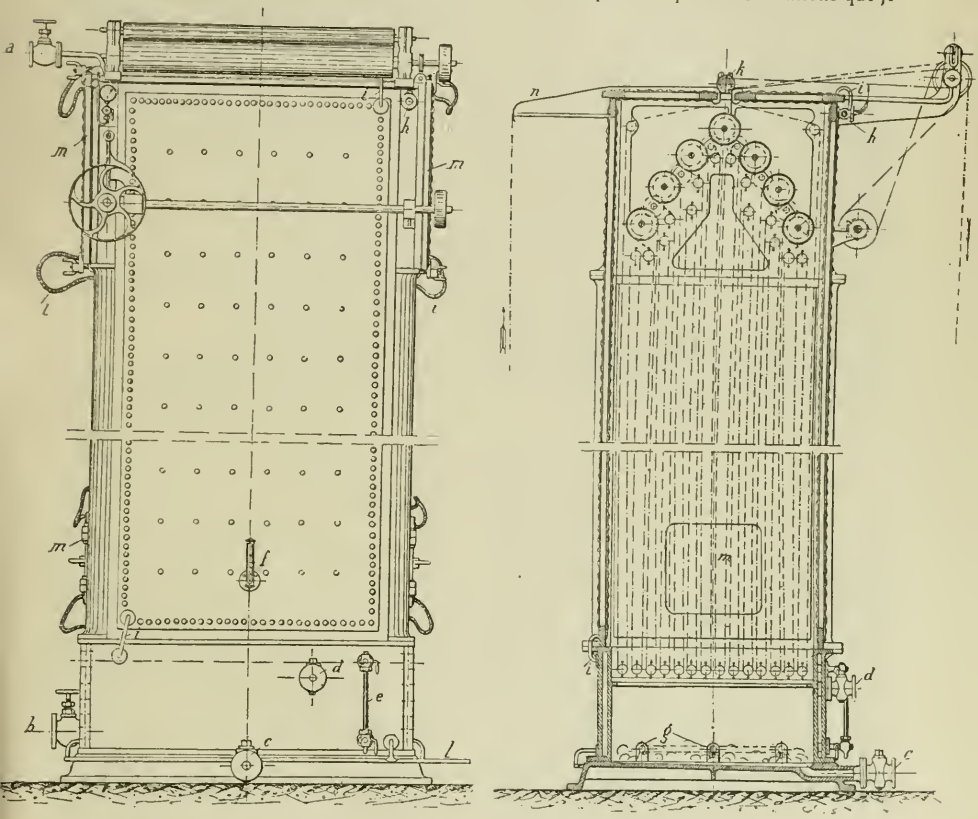
On y a réussi grâce à l'emploi de quantités considérables de réducteurs; les couleurs d'impression doivent contenir jusqu'à 5 et 600 gr. d'hyraldite C ou de rongalite; en outre, il faut donner au Mather-Platt un aménagement tout à fait spécial qui ne diminue pas la consommation de vapeur, au contraire.

Un procédé plus récent a été préconisé par les chimistes de la manufacture Emile Zundel, de Moscou; il est recommandé dans les circulaires de la Badische (voir *R. G. M. C.*, t. **10**, p. 15). On ne peut dire qu'il soit d'une grande simplicité.

Si on travaille avec la formule à l'oxyde

ou hydroxyde ferreux, on encrasse plus ou moins les parties fines de la gravure des rouleaux; si on a recours aux dernières formules données, dans lesquelles entre le citrate de fer, les résultats sont meilleurs à la condition expresse de vaporiser en l'absence de toute trace d'air, condition peu facile à remplir avec les vaporisages ordinaires. Un autre inconvénient vient de la nécessité, pour s'assurer de la valeur des blancs, de débarrasser le tissu de l'oxyde de fer par un passage en acide chlorhydrique relativement fort, ce qui ne favorise pas les autres combinaisons de colorants, pour les enluminages par exemple, et les empêche même totalement dans certains cas.

Je dirai cependant que les échantillons que je



Appareil à vaporiser à haute température (système Simon-Weckerlin.

a, arrivée de vapeur des plaques; *b*, arrivée de vapeur dans l'appareil; *c*, purge de l'appareil; *d*, arrivée d'eau; *e*, niveau d'eau; *f*, thermomètre; *g*, tuyaux de vapeur pour l'intérieur; *h*, robinet d'échappement d'air; *i*, tuyau; de circulation de vapeur; *k*, rouleau-joint; *l*, purge des plaques; *m*, porte de visite; *n*, plaque cuivre pour l'entrée du tissu.

dois à l'obligeance de la Manufacture Zundel, et qui figurent sur la planche 4 de ce numéro, sont remarquablement enluminés. Il est possible qu'inventeurs du procédé eux-mêmes, ces messieurs obtiennent, avec lui, des résultats supérieurs à ceux obtenus par les chimistes qui depuis sa publication ont voulu l'employer. Toutefois les blancs sont moins purs que ceux obtenus par vaporisage à haute température (comparer les deux séries d'échantillons).

Examinons maintenant comment on peut procéder au rongeage du grenat d'anaphtylamine en se servant du vaporisage à haute température.

Il a été constaté que plus la température est élevée, mieux se fait le rongeage et plus rapidement il s'effectue.

Ainsi, en opérant à 125° C., on ronge en 3 minutes 1/2 environ; à 135° C., il faut 1 minute de moins, 2 minutes 1/2 suffisent.

La température à choisir dépend uniquement de la pression de la vapeur dont on dispose ; il faut 6 kil. pour avoir, à l'intérieur de l'appareil, une température de 140° C. : 4 k. 5 suffisent pour se maintenir à 125° C.

A ces températures, il suffit d'une quantité de 350 à 400 gr. d'hydraldite, A ou W, par kil. de couleur d'impression pour avoir de beaux blancs, comme il est facile de le constater sur les échantillons de la planche 4.

Donc, économie de produits et de vapeur, rapidité et régularité de travail, beauté des résultats, telles sont les caractéristiques des procédés de rongeage de l'article grenat d'α-naphtylamine, avec l'appareil de vaporisage à haute température système Simon-Weckerlin.

Ces résultats ne sont pas d'ailleurs particuliers au grenat, tous les colorants directs diazotés et copulés formeront, par un vaporisage à 130-135° C., des blancs meilleurs que ceux résultant d'un vaporisage à 100-104° C.

Voilà, dira-t-on, beaucoup de qualités pour un appareil, et des avantages bien vantés, et cela pour un procédé nouveau qui n'a pas encore conquis une large place dans la pratique, puisque, à ma connaissance, un seul appareil est en fonction à l'heure actuelle.

A cela je répondrai : il faut voir et se rendre compte et on sera convaincu. Aujourd'hui l'industrie possède assez de moyens d'investigation et assez de praticiens expérimentés pour qu'il soit facile de contrôler la valeur d'une invention.

C'est, ce que je crois, désirent les inventeurs eux-mêmes, et je serais heureux d'avoir contribué à ce résultat en appelant l'intention des intéressés sur leur méthode de vaporisage à haute température.

On trouvera dans la carte d'échantillons des tissus teints en grenat d'α-naphtylamine et rongés par le procédé Simon-Weckerlin.

Le blanc des échantillons n°s 38 et 39 a été obtenu avec 400 gr. hyraldite W par kil. de couleur.

Celui de l'échantillon n° 41 a été obtenu de même; la couleur noire est du noir d'aniline vapeur.

L'échantillon n° 40 comporte du blanc obtenu avec 400 gr. hyraldite A, et du rose obtenu par un demi-rongeage avec :

150 gr. hyraldite et
75 — acétine.

par kil. de couleur.

LA TEINTURE SUR APPAREIL

Par M. Édouard STEINER.

C'est avec plaisir que j'ai lu l'article de M. F. Graebling dans le numéro 110 de la *Revue générale des matières colorantes.*

La teinture sur bobine dite « Alexandre » fil croisé est évidemment un progrès sur la teinture en écheveaux et il faut espérer que les indications données dans cet article, aideront à briser la routine des tisseurs qui restent, en France, partisans de la teinture des écheveaux.

Voilà trois ans que nous avons les appareils, et les bobineurs reculent pour livrer à nos clients, tisseurs ou bonnetiers, le coton teint sur bobines fil croisé, et si nous avons réussi à teindre les rubans de carde des filateurs nos voisins, nous avons échoué complètement quant à la bobine Alexandre.

Nombreuses sont les objections des tisseurs, ils nous répondent :

1° Nous avons notre matériel de bobinage à amortir ;

2° Que ferions-nous des ouvrières employées à bobiner ?

3° Nos râteliers supports de bobines d'ourdissoirs ne peuvent prendre vos bobines, elles sont trop larges, ou elles sont trop petites ; il faudrait changer nos supports ;

4° Vos bobines molles (car pour la teinture il ne faut pas les serrer) ni se dévident pas aussi bien que nos bobines d'ourdissoir;

5° Notre bobinage coûte moins cher que le vôtre, etc.

Maintenant plusieurs facteurs sont contre le teinturier :

1° Les prix de teinture au kilog. sont tombées tellement bas, que, malgré les avantages que nous donne M. Graebling, si on n'ajoute rien à ces prix, l'installation des appareils s'amortit très difficilement ;

2° On ne peut faire, sur bobines fils croisés, que les couleurs *directes* et donc sulfureuses, mais pas de couleurs à mordants et pas de noir d'aniline. Or, notamment, cette dernière couleur donne un supplément de poids au coton très apprécié par le tisseur, que l'on n'obtient pas avec les couleurs directes;

3° Pour expédier les cotons, il faut des caisses, tandis que les écheveaux s'expédient en balles.

Or, c'est le teinturier qui doit payer la caisse.

Le port de la caissse entre aussi en jeu ; quand on expédie un peu loin, et si l'on bobine sur bobine en bois, le port de ce bois, aller et retour, est aussi à ajouter au prix de revient.

Donc, si le tisseur, d'après M. Graebling, gagne 190 francs à ce procédé, les 66 francs que doit gagner le teinturier sont considérablement diminués par l'énumération que je viens de faire; néanmoins, il est évident que dans certaines couleurs, il y

avait grand avantage à ce procédé de teinture.

Maintenant, comme confrère, M. Graebling me permettra, pour notre progrès mutuel, de relever certaines appréciations ; je lis : « ... il faut, et ceci est indispensable, qu'il rejette tous les colorants dont la solubilité lui est inconnue » ... Je trouve qu'il serait préférable de rejeter les colorants dont l'*insolubilité* a été reconnue par le teinturier ; un peu plus loin : « qu'il se pénètre bien de cette idée qui est la bonne : je sais ce que j'ai et j'ignore ce que je vais avoir ». Heureusement pour M. Graebling que tous les teinturiers ne pensent pas ainsi et que d'autres cherchent et trouvent de nouvelles teintures intéressantes (1).

De plus, dans nos teintures par circulation sur ruban de carde, nous avons fait de nombreuses parties, tant avec les noirs sulfines que cite M. Graebling qu'avec d'autres, et les noirs de la Société de Saint-Denis donnent d'aussi bons résultats que les noirs de Bâle, Bayer, Lyon et Berlin.

Danjoutin-Belfort, 6 février 1906.

(1) M. Steiner a logiquement raison, et je suis convaincu que M. Graebling partage son sentiment. Emporté par son sujet et par le besoin de forcer la conviction, l'affirmation de M. Graebling avait surtout pour but, selon moi, de prévenir contre les ennuis résultant de l'emploi de colorants dont on ignore la solubilité et la façon de se comporter dans la teinture en bobine. Je crois que sa pensée n'a jamais été de ne pas essayer d'autres colorants, ce serait, comme le dit justement M. Steiner, la négation de tout progrès. L. L.

ENLEVAGE DU GRENAT α-NAPHTYLAMINE PAR L'HYDROSULFITE DE SOUDE FORMALDÉHYDE EN PRÉSENCE DU FER (1)

Par MM. Luc. BAUMANN et G. THESMAR.

Parmi les colorants azoïques produits directement sur fibre, le grenat d'α-naphtylamine se fait remarquer tout particulièrement par la résistance surprenante qu'il oppose aux rongeants réducteurs généralement usités. Tous les essais entrepris dans le but de ronger cet azoïde n'ont longtemps abouti qu'à des insuccès. Même l'hydrosulfite-formaldéhyde, malgré les nombreuses innovations qu'il a permis de réaliser dans le domaine de l'impression, n'a pu, jusqu'à présent, être employé efficacement pour la fabrication de cet important article enlevage.

Le seul procédé d'enlevage actuellement connu, pouvant s'appliquer avec succès à cet azoïque, consiste dans l'emploi du rongeant alcalin à l'hydrosulfite de soude libre, décrit dans le pli cacheté n° 1437, du 13-26 décembre 1903, déposé à la Société industrielle de Mulhouse par la Manufacture Emile Zundel, à Moscou. Ce rongeant donne, en effet, d'excellents résultats au point de vue de l'enlevage, cependant, il souffre de l'inconvénient — inhérent à toutes les couleurs contenant en suspension des précipités cristallins — d'encrasser parfois la gravure pendant le travail. Malgré un broyage des plus minutieux, cet accident ne peut souvent être évité, par suite, probablement, des cristallisations lentes qui ont lieu au sein de la couleur.

En présence de cette difficulté qui rend très délicate l'application pratique de ce rongeant alcalin à l'hydrosulfite libre, nous avons cherché à obtenir des effets d'enlevage par l'*hydrosulfite-formaldéhyde*, grâce à certaines modifications de la couleur aptes à vaincre cette indifférence inexplicable du réducteur envers le colorant azoïque. En effet, il devait y avoir moyen, soit en modifiant l'état d'alcalinité de la couleur, soit en y incorporant certains corps agissant par contact — comme cela se fait pour la plupart des rongeants oxydants — de favoriser l'attaque du grenat α-naphtylamine par le rongeant réducteur. Cette attaque devait être d'autant plus facile qu'en l'absence d'un groupe nitro, elle se borne à la simple réduction du groupe azoïque.

Nos suppositions se confirmèrent en tous points, et nous avons réussi à obtenir une couleur fournissant, par simple vaporisage au petit Mather-Platt, un blanc irréprochable sur grenat d'α-naphtylamine.

Si l'on imprime sur grenat d'α-naphtylamine le blanc ordinaire à l'hydrosulfite-formaldéhyde, employé généralement sur rouge para, on ne constate, après un vaporisage de 3 à 4 minutes au petit Mather-Platt, qu'une attaque minime de l'azoïque. La même couleur rendue fortement alcaline par la soude ou la potasse caustique, n'agit guère mieux. Mais si l'on ajoute, en outre, une certaine quantité de *sel de fer* à cette même couleur alcaline, on obtient avec facilité, comme nous avons pu le constater, un enlevage net dans les mêmes conditions de vaporisage. Les sels de fer ne sont, d'ailleurs, pas seuls à posséder cette propriété curieuse. D'autres sels métalliques agissent de la même façon, quoique à des degrés différents. L'étain et le nickel, bien qu'inférieurs au fer comme efficacité, exercent encore une action très prononcée, tandis que le cobalt, l'argent et le mercure n'agissent que faiblement. La plupart des autres métaux, entre autres l'aluminium, le chrome, le manganèse, le vanadium, le cérium et d'autres, n'exercent pas la moindre influence sur le pouvoir rongeant de la couleur alcaline à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Pour la préparation de cette couleur-enlevage, l'hydrosulfite-formaldéhyde ordinaire du commerce n'est pas employable. Il est indispensable, pour des raisons de concentration, d'employer, à l'état de la plus grande pureté possible, le bihydrosulfite de soude-formaldéhyde décrit par MM. Luc. Baumann, G. Thesmar et J. Frossard (1). Comme alcali, la potasse caustique, grâce à sa grande solubilité, est préférable à la soude caustique. On sait qu'une solution alcaline de fer s'obtient facilement en mélangeant une dissolution de chlorure ferrique avec une solution aqueuse de potasse caustique, aussi exempte que possible de carbonate, additionnée de glycérine.

(1) Pli cacheté déposé le 4 avril 1905 (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1905, p. 374).

(1) *Bull. de la Soc. indust. de Mulhouse*, nov. 1904, p. 348 (*R. G. M. C.*, 1er déc. 1904, p. 353).

Une bonne couleur peut être préparée comme suit :

160 amidon grillé sec.
160 carbonate de chaux en pâte 64 %.
80 kaolin sec, sont empâtés avec
120 eau froide. On ajoute
340 bihydrosulfite de soude-formalhéhyde 100 % $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$.
210 potasse caustique sèche et, après avoir bien mélangé.
130 solution ferrique alcaline.
1200

Solution ferrique alcaline.

20 chlorure ferrique dissous dans
20 eau, sont ajoutés à froid, en remuant soigneusement dans la solution froide de
24 potasse caustique.
26 eau.
40 glycérine blanche.
130

On imprime, vaporise 3 à 4 minutes au petit Mather-Platt, lave à fond, acide, de préférence en acide chlorhydrique 1/4 à 1/2° B., lave et savonne. Le blanc obtenu est d'une pureté parfaite.

Comme le grenat d'α-naphtylamine, se rongent également par ce rongeant : l'orange d'ortho-chloranisidine, le puce benzidine et le noir dianisidine, qui ne sont que faiblement attaqués par l'hydrosulfite-formaldéhyde neutre.

Rongeants colorés.

Pour les rongeants colorés, on peut employer avantageusement les matières colorantes se fixant en milieu fortement alcalin, telles que le jaune flavanthrène, le gris mélanthrène et d'autres. Le bleu indanthrène ne fournit que des nuances claires et semble être partiellement détruit. Par contre, la phénocyanine V, empâtée en phénol et incorporée au rongeant blanc, donne de beaux enlevages bleus. D'autres dérivés de la gallocyanine peuvent être appliqués de la même façon. L'indigo également fournit de bons résultats. Pour le rose, la cyanosine « soluble à l'alcool », dissoute dans le phénol, est recommandable.

Le finissage des rongeants colorés s'exécute comme celui du rongeant blanc, avec la seule différence que l'on emploie pour l'acidage un acide chlorhydrique un peu plus faible ou un acide organique.

Ci-joints :
2 échantillons de rongé blanc,
1 échantillon de rongé jaune flavanthrène,
1 échantillon de rongé bleu phénocyanine V.

Rapport sur le travail précédent (1).

Par M. Camille Favre.

Vous m'avez chargé de l'examen d'un pli de MM. Lucien Baumann et G. Thesmar traitant de l'enlevage du grenat d'α-naphtylamine par l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde en présence de fer et de potasse caustique. La formule indiquée dans ce travail donne de bons résultats.

On peut obtenir des enluminages d'une grande solidité en incorporant dans le rongeant blanc des colorants sulfurés ; les échantillons ci-joints (2) sont imprimés à raison de 40 grammes de jaune immédial D par litre, pour l'enlevage jaune, et de 100 grammes de bleu pur immédial pâte par litre, pour l'enlevage bleu ; le vert s'obtient en mélangeant les deux couleurs d'impression ; on vaporise 4 minutes au Mather-Platt et passe en acide chlorhydrique 1/100, 1 minute à froid.

N'ayant relevé aucune antériorité dans ce genre de fabrication, je vous propose, Messieurs, l'insertion au Bulletin de ce pli, suivi du présent rapport.

Les échantillons de la planche 4 proviennent de la manufacture Émile Zundel de Moscou. Ce sont des enlevages sur grenat α-naphtylamine au moyen de sulfoxylate de soude, sel de fer et nitrite (pli cacheté n° 1543 du 20 juin 1905 déposé à Mulhouse). Le procédé employé diffère donc un peu du procédé décrit dans la note ci-dessus.

NOUVELLES COULEURS

Naphtomélane SB et SR, en pate (*Badische Anilin und Soda fabrik*).

(*Éch. n°s 25 et 26.*)

Ces deux colorants sont recommandés pour l'impression du coton en tissus ou en écheveaux (chiné) afin d'obtenir des noirs résistant aux acides, au savon et à la lumière et, pouvant remplacer les noirs au campêche, et dans certains cas, le noir d'aniline. La marque SB fournit des nuances bleutées convenant bien pour l'obtention de fonds; la marque SR, plus rougeâtre, sera réservée aux dessins fins.

Le procédé d'application est le même que celui des noirs d'alizarine S et SR et noir d'alizarine au chrome S. dont les naphtomélanes possèdent les qualités tout en étant plus beaux et plus corsés.

Voici la formule employée pour nos échantillons 25 et 26 :

800 gr. épaississant acide d'amidon.
250 — eau.
300 — noir naphtomélane SB ou SR.
150 — acétate de chrome 17° B.

Vaporiser 1 h. sans pression, dégommer, savonner 1/4 d'heure à 50° C.

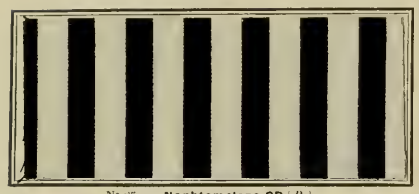
Les nuances ne verdissent pas, comme le font le noir d'aniline et ils n'attaquent pas le tissu. Sur les noirs au campêche elles auraient l'avantage d'une plus grande solidité aux acides, au savon, au chlore et même à l'alumine, mais leur prix de revient est plus élevé.

Benzo bleu au cuivre 2 B (*F. f. v. F. Bayer*).

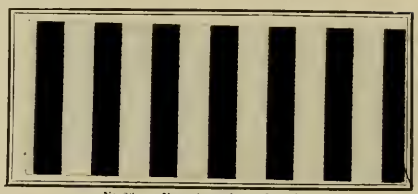
(*Éch. n°s 27 et 28.*)

La teinture s'effectue sur bain de sulfate de soude (15 %) et de soude calcinée (2 %). En traitant après teinture, par 2 % sulfate de cuivre la nuance fonce un peu et devient plus solide.

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1905, p. 378.
(2) Ces échantillons ont été déposés aux archives de la Société industrielle.

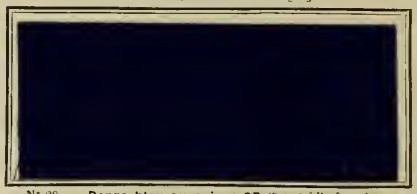


N° 25. — **Naphtomelane SB** [*B.*].

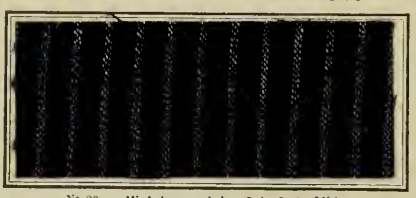


N° 26. — **Naphtomelane SR** [*B.*].

N° 27. — **Benzo bleu au cuivre 2 B** (3 °/o) [*By.*].

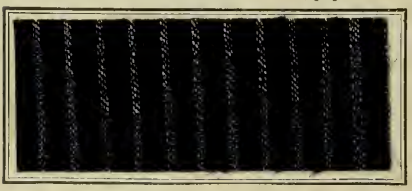


N° 28. — **Benzo bleu au cuivre 2B** (3 °/o) [*By.*], traité au sulfate de cuivre.

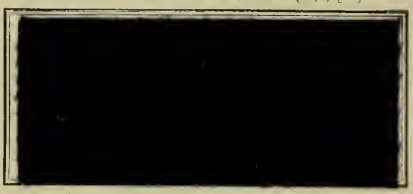


N° 29. — **Violet pour laine S L** (3 °/o) [*K.*].

N° 30. — **Bleu marine à l'acide BL** (3 °/o) [*K.*].



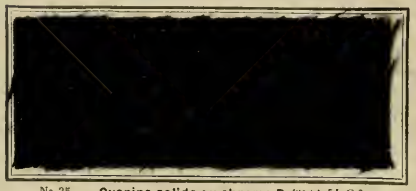
N° 31. — **Bleu marine à l'acide 3 B L** (3 °/o) [*K.*].



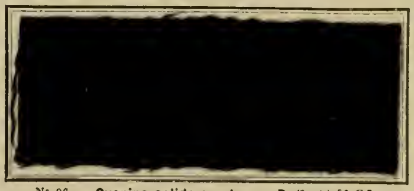
N° 32. — **Bleu marine Victoria DK** (4 °/o) [*K.*].

N° 33. — **Bleu anthracène acide GG** (3 °/o) [*C.*].

N° 34. — **Bleu anthracène au chrome FD** (3 °/o) [*C.*].



N° 35. — **Cyanine solide au chrome R** (3°/o) [*I.C.*].



N° 36. — **Cyanine solide au chrome B** (3 °/o) [*I.C.*].

Bleu marine victoria DK. — Bleu marine a l'acide 3BL et BL. — Violet pour laine SL (*Kalle*).

(*Éch. nos 29, 30, 31 et 32.*)

Ces colorants pour laine possèdent de bonnes qualités. On teint au bouillon sur bain de sulfate de soude 10 % et d'acide sulfurique (4 %) ou de bisulfate de soude (10 %). On prend 1,5 à 4 % de colorant pour le violet et 1.5 à 3 % pour les bleus.

Bleus anthracène acides 2G et 2R. — Bleu anthracène au chrome FD (*Cassella et Manuf. Lyonnaise*).

(*Éch. nos 33 et 34.*)

La caractéristique de ces bleus est leur vivacité, leur solidité au foulon et au décatissage et à la lumière. En les combinant avec les autres bleus au chrome déjà connus, on obtient une grande variété allant du bleu au vert. Les bleus 2G et 2R se teignent au mordant de chrome; le bleu FD peut être teint aussi en un seul bain, la nuance est alors un peu moins vive. Ce dernier bleu a les mêmes propriétés que les bleus au chrome 2B et G (*R. G. M. C.*, 1905, p. 229), mais il est encore plus vif.

La laine est mordancée 1 h. 1/2 au bouillon, avec 2 à 4 % bichromate de potasse selon la nuance à obtenir, et 1,5 à 3 % tartre. On rince et teint sur bain d'acide acétique, 1 à 2 %, en entrant à 50° et montant en 3/4 d'heure au bouillon que l'on maintient 1 h. à 1 h. 1/2. Pour épuiser, ajouter au besoin un peu d'acide acétique.

Si l'on veut teindre en un seul bain (bleu FD), on le prépare avec 10 % sulfate de soude, 1 à 2 % d'acide acétique et 1 à 3 % de colorant. On entre à 50° C., monte en 1/2 h. au bouillon, y reste et ajoute peu à peu, pour épuiser, 3 à 8 % bisulfate ou 1 à 3 % d'acide sulfurique. Après avoir laissé tomber la température, on ajoute le bichromate (0,5 à 1,5 %) et fait bouillir environ 3/4 d'heure.

Cyanine au chrome solide B et R (*Soc. ind. chimique*).

(*Éch. nos 35 et 36.*)

On teint sur bain de sulfate de soude (10 %) et d'acide acétique à 8° B; (3 %). On entre à 60° C., monte à l'ébullition qu'on maintient une heure; on laisse refroidir et chrome avec :

1,5 % acide sulfurique 66° B. et
1,5 — bichromate de potassium.

Brun paramine (*Badische Anilin und Soda fabrik*).

Ce brun, obtenu avec la pararaphénylènediamine, par un procédé dû à M. Henri Schmid, aurait certains avantages sur le brun para à la chrysoïdine et sur le bistre de manganèse : non encrassage des rouleaux de la hot-flue, meilleur unisson, plus de résistance aux acides, à la sueur et au frottement. Par contre, la résistance au chlore laisse à désirer, bien que la couleur résiste au chlorage habituel.

Impression directe. — Les tissus sont imprimés avec la couleur :

Dissoudre :
20 — 25 gr. paramine dans
187 c.c. eau chaude et ajouter
635 gr. épaississant neutre à la gomme adragante.
3 — rongalite C.
20 — 25 — chlorate de dissous dans
50 c.c. eau.
20 — 25 gr. sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque) dissous dans
50 c.c. eau.
1000 gr.

Cette couleur se conserve peu, avant de s'en servir, y ajouter, par litre, 20 c. c. de vanadate d'ammoniaque au millième.

Après l'impression, sécher, vaporiser 3 à 5′ au Mather-Platt, ou plus longtemps, à la continue ou en appareil fermé. On rince et savonne.

Foulardage. — Le tissu blanchi est foulardé dans le bain suivant :

15 à 20 gr. paramine dans
300 c.c. eau chaude, ajouter
450 — eau froide, puis
1,5 gr. rongalite C. Après dissolution de cette dernière, ajouter, en brassant,
15 à 20 — chlorate de soude dissous dans
50 c.c. eau, puis
15 à 20 gr. sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniaque) dissous dans
50 c.c. eau, et enfin
15 — solution de vanadate d'ammoniaque à 1 : 1000 et
30 à 40 — solution de tartre émétique et de glycérine faite avec 40 gr. tartre, 620 c.c. d'eau et 340 gr. glycérine.
Mettre le tout à 1 litre.

Enlevages blancs.

Dissoudre :

	I.	II.	
Rongalite C.	250-300	125-150	*a.*
Dans épaississant à la gomme 1 : 1.	750-700	375-350	*a.*
	1000 gr.		
Épaississant à la gomme 1 : 1		200	*b.*
Acétate de soude cristallisé		100	*b.*
Sulfite de potasse 45° B		200	*b.*
		1000 gr.	

Mélanger *a* et *b*.

Enlevages colorés.

Dissoudre à chaud :
30-40 gr. colorant (bleus méthylènes, auramines, rhodamines).
40 — acétine J.
130 c.c. eau chaude.
200 gr. épaississant à la gomme 1 : 1, refroidir et ajouter à la température de 40-50° C. (32-40° R.).
200-250 — rongalite C. Après dissolution de la rongalite, brasser jusqu'à refroidissement et ajouter
90 — huile d'aniline.
240 — solution alcoolique de tannin 3 : 4 et brasser de temps à autre.

Pour couper la couleur ainsi obtenue, on se sert d'un épaississant composé de :

800 gr. épaississant à la gomme 1 : 1.
200 — rongalite C.

Le bain peut se conserver 2 jours, il est incolore; après l'emploi, le filtrer sur toile fine.

L'émétique a pour but de retarder l'oxydation de la paramine; de cette façon on peut, 12 à 18 h. après le foulardage, obtenir encore les blancs purs, ce qui serait impossible sans l'émétique.

Après le foulardage, on sèche à 40-45° C. à la hot-flue, vaporise 5' au Mather-Platt, rince et savonne.

Si l'on veut ronger en blanc ou en couleur, après séchage, on imprime le rongeant, sèche et vaporise 3 à 5', sans air; il ne faut pas chlorer. Pour les enlevages colorés, on les laisse se développer par une exposition de 24 h. à l'air; on achève leur fixation par un passage en tartre émétique, lave et savonne très légèrement. L'exposition à l'air peut être remplacée par un passage en bichromate tiède à 2-3 gr. par litre.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 26 janvier 1906.*

Présidence de M. E. Blondel, vice-président.

Sont présents : MM. Kettinger, G.-A. Le Roy, R. Blondel, F. Miray, M. Lecœur, Demarteau, L. Rouen, Dutoit, Maubec, Gasly, Houzeau, Balanche, Ch. Reber, R. Kœchlin, Gascard père. Total : seize membres.

M. E. Blondel lit les excuses de notre président, M. J. Reber, qu'une indisposition a empêché d'être des nôtres. Excusé également, M. G. Masure.

La Revue minéralogique ayant fait une demande d'échange avec notre bulletin, le Comité est appelé à donner son avis à ce sujet : MM. Balanche et Dutoit veulent bien se charger de l'examen de cette brochure qui, d'ailleurs, paraît devoir intéresser plus spécialement le Comité de Mécanique.

M. Kettinger annonce officieusement au Comité que le bureau de la Société s'étant préoccupé des justes observations de M. A. Dubosc à la dernière séance générale, a décidé une augmentation de crédit de 200 francs pour l'achat d'ouvrages nouveaux. Notre Comité aura donc à faire ses propositions quand le moment sera venu. M. Blondel remercie M. le Président de sa sollicitude et de l'empressement qu'il a mis à nous annoncer cette bonne nouvelle. M. Le Roy pense que les tables générales du bulletin de la Société chimique seraient une bonne acquisition pour notre bibliothèque.

M. Le Roy annonce qu'il a pu se procurer le dessin de la première voiture automobile de notre concitoyen, M. Delamare-Deboutteville, et que ce cliché pourra être reproduit dans notre bulletin. Remerciements.

L'ordre du jour appelle les élections du bureau du Comité. A ce propos, M. Le Roy forme le vœu que le renouvellement du bureau du Comité ait toujours lieu par acclamation et non par vote secret. Ce vœu étant conforme au désir de tous nos collègues, de maintenir entre eux la plus grande confraternité, est immédiatement mis en pratique.

Sont élus par acclamation et à l'unanimité :

Président.....	MM. J. Reber.
Vice-Président.....	Emile Blondel.

Sur la demande de M. Blondel, on procède à l'élection d'un second vice-président. Sont élus à l'unanimité :

Vice-Président.....	MM. G.-A. Le Roy.
Secrétaire.....	Gasly.
Secrétaire-adjoint...	G. Masure.
Délégué à la publicité.	Monet.
— aux prix.....	Buguet.
— au réglement.	Gascard père.

MM. E. Blondel et G.-A. Le Roy expriment leur gratitude pour cette marque de confiance et assurent le Comité de leur entier dévouement.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

LAINE CHLORÉE (Composition et propriétés de la), par M. **J.-H. FIEBIGER** (*Journ. Soc. of Dyers and Colourists*, 1905, p. 336).

J. Mercer avait constaté que la laine absorbe plus de 33 % de chlore et devient jaune, et Lightfoot observe que ce traitement augmente l'affinité de la fibre pour les matières colorantes. La laine chlorée prend du brillant, un toucher rude : elle ne se feutre plus et devient irrétrécissable. Sa résistance à la rupture et son élasticité augmentent.

La couleur jaune que prend la laine peut être enlevée par le bisulfite de soude ou le savon. Elle est plus faible quand le chlorage se fait en présence d'acide chlorhydrique. On admet que le chlore est combiné à la fibre. Au microscope, les bords rugueux des écailles, qui forment la surface extérieure de la fibre, semblent uniformément recouverts d'un vernis et forment une surface homogène et continue, qui leur donne l'apparence et la structure des cheveux : cela explique l'augmentation de briliant et la perte de la propriété de se feutrer. L'augmentation de solidité d'un fil 2/28 est de 9.0 %, et celle d'élasticité est de 10 %.

La laine prend de 14 à 20 % de chlore : un traitement au bisulfite de soude n'enlève que 0.1 %. La laine chlorée prend 2 fois autant de matière colorante que la laine ordinaire et la différence est plus grande selon que la teinture se fait à froid ou à tiède.

Les couleurs directes pour coton et les colorants acides donnent de bons résultats, mais non

les colorants basiques. Les colorants à mordants, teints avec 4 % d'acide acétique et du sulfate de soude donnent la même nuance sur laine chlorée que sur laine ordinaire, mordancée au chrome.

On peut obtenir des effets à 2 couleurs en tissant de la laine chlorée et de la laine ordinaire, et teignant le tissu ainsi composé. Des effets de crépon s'obtiennent de même et se produisent en foulon. On fabrique aussi avec la laine chlorée des tissus irrétrécissables, comme les flanelles. (D'après *Textile World Record.*)

R.

FIBRES DE COTON (Longueur et diamètre des) de diverses qualités ; emplois et propriétés (*Oester. Wollen-Leinen Ind.*, 1905, p. 1475).

NOM COMMERCIAL.	LONG. EN POUCES ANGLAIS.			DIFFÉRENCE MAXIMA.	DIAMÈTRE MOYEN.	EMPLOIS.		PROPRIÉTÉS PRINCIPALES
	Maxim.	Minim.	Moy.			N° du fil.	Organe.	
Sea-Island	1 15/16	1 5/8	1 25/32	5/16	1/1700	120-300	Chaîne & trame.	Fibres très longues, de diamètre minim., très brillantes, sans impuretés.
Floride	1 11/16	1 5/16	1 1/2	3/8	1/1570	80-200	»	Id.
Fiji Sea-Island	2	1 9/16	1 25/32	7/16	1/1570	100-150	»	Très semblables aux deux précédentes. Solidité un peu inférieure, plus de fibres non mûres.
Gallina	1 5/8	1 3/8	1 1/2	1/4	1/1480	70-120	»	Un peu jaune. Fibres très solides se filant mieux que le Sea-Island.
Sea-Island du Pérou	1 3/4	1 3/8	1 1/2	3/8	1/1480	80-120	»	Moins soyeux, brillant et fin que le Sea-Island; un peu jaune. Solidité moyenne.
Sea-Island de Tahiti	1 3/4	1 1/4	1 1/2	1/2	1/1560	80-120	Trame.	Ressemblant au coton Fiji, mais est moins solide.
Égypte brun	1 1/2	1 3/16	1 5/16	5/16	1/1350	50-80	Chaîne & trame.	Un peu jaune, solide, facile à filer.
Pérou dur	1 3/8	1 1/8	1 1/4	1/4	1/1250	40-70	Chaîne.	Jaune clair, toucher rude, solidité moyenne.
Pérou mou	1 3/8	1 1/8	1 1/4	1/4	1/1200	40-70	Trame.	Brillant et souple; couleur du coton Orléans. Pour le reste, comme les précédents.
Égypte blanc	1 3/8	1 1/8	1 1/4	1/4	1/1200	40-70	Chaîne & trame.	Plus ou moins impur; un peu jaune, assez solide.
Pernambuco	1 7/16	1 1/8	1 9/32	5/16	1/1200	40-60	Chaîne.	Le meilleur coton Brésil; couleur du précédent, plus dur.
Maranhams	1 3/16	1	1 3/32	3/16	1/1200	40-50	Chaîne & trame.	Reflet jaune; moins solide que le précédent.
Ceara	1 3/16	15/16	1 1/16	1/4	1/1200	40-50	»	Assez pur, blanc terne, solidité moyenne.
Orléans	1 1/8	1	1 1/16	1/8	1/1300	30-50	»	Le meilleur des cotons blancs d'Amérique; généralement pur, assez solide.
Texas	1 1/8	7/8	1	1/4	1/1300	30-50	»	Un peu jaune; pour le reste, comme l'Orléans.
Upland	1 1/16	13/16	15/16	1/4	1/1310	40	Trame.	Ressemble à l'Orléans, mais moins solide.
Mobile	1	3/4	7/8	1/4	1/1310	32	»	Ni aussi pur, ni aussi solide que l'Upland et l'Orléans.
Smyrne	1 3/16	7/8	1 1/32	5/16	1/1300	20	»	Blanc sale; assez pur, solidité moyenne.
Indes occidentales	1 3/8	1 1/16	1,22	5/16	1/1300	30	Chaîne & trame.	Plus ou moins d'impuretés. Sec et dur; solidité moyenne.
Afrique	1 3/16	7/8	1,03	5/16	1/1220	20	Chaîne.	Jaune clair pur. Renferme de courtes fibres. Solidité moyenne.
Hinguughat	1 1/8	7/8	1,03	1/4	1/1200	36	»	Le plus beau des cotons de l'Inde. Un peu jaune; fibre solide.
Broach	1	11/16	0,84	5/16	1/1200	28	Chaîne & trame.	Jaune d'or accentué; assez pur, solidité passable.
Tinnevelly	1 1/16	11/16	7/8	3/8	1/1210	26	Chaîne.	Assez solide, très élastique, assez pur; jaune terne.
Dharwar	15/16	11/16	13/16	1/4	1/1210	20	Chaîne & trame.	Assez pur; beaucoup de fibres abîmées. Pour le reste comme coton Broach.
Oomrawuttee	1 1/16	3/4	0,90	5/16	1/1180	»	»	Renferme des feuilles. Jaunâtre. Fibres solides, régulières.
Dhollerah	1 1/16	13/16	15/16	1/4	1/1180	»	Trame.	Beaucoup de feuilles; plus blanc que le précédent.
Madras	1	3/4	7/8	1/4	1/1210	»	Chaîne.	Énormément de feuilles; donne beaucoup de déchets; assez solide.
Comptah	1	3/4	7/8	1/4	1/180	16	Chaîne.	Beaucoup de feuilles en petits morceaux; brunâtre.
Bengale	1	3/4	7/8	1/4	1/1150	»	Chaîne.	Beaucoup de feuilles; fibres rudes mais solides, un peu jaunes.
Scinde	7/8	1/2	0,65	3/8	1/1190	12	Chaîne. & trame	Le dernier des cotons; assez pur, blanc terne.

Cet intéressant tableau est tiré de l'ouvrage *The Cotton fibre and the mixing of cotton*, de Hugh Monie.

Nous rappellerons que le pouce anglais vaut $0^{m},025$.

R.

CELLULOSE (Sur la), par MM. **RIESENFELD TAURCKE** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 2708).

D'après les auteurs certaines celluloses du bois ne se dissolvent pas dans le réactif de Schweitzer ordinaire, même après un contact de plusieurs semaines. Au contraire, une solution de carbonate de cuivre dans l'ammoniaque constitue pour elles un excellent dissolvant. A cet effet, on décompose le sulfate de cuivre par la quantité théorique de carbonate de soude, recueille le précipité vert sur un filtre et le dissout dans l'ammoniaque concentrée, après l'avoir bien lavé.

La cellulose dissoute dans cette liqueur est précipitée par les sels, les acides, l'eau, l'alcool, etc. Le zinc, le cadmium, l'aluminium et le plomb précipitent la cellulose aussi bien que le cuivre, tandis que le fer, le nickel et l'étain sont sans action.

Si l'on chauffe la solution, il se précipite un précipité noir brun: filtré, lavé et séché à 100°, il contient la totalité de la cellulose, mais ne renferme pas d'azote. On a trouvé 70,5 % de CuO et 24 % de cellulose. Sa composition serait $11CuO + 2C^6H^{10}O^5 . 2H^2O$. Les acides le décomposent et l'ammoniaque le dissout.

R.

COTON (Humidité du), par M. **J. LESTER** (*Oster. Wollen u. Leinen Ind.* 1905, p. 646).

L'affinité du coton pour l'humidité de l'air dépend de la quantité de vapeur d'eau qu'il contient. Toutes les sortes de coton n'absorbent pas la même quantité d'humidité : les livraisons consécutives d'un même centre de récolte donnent souvent des résultats très différents. Les plus grandes différences s'observent avec le coton d'Amérique : le coton des Indes au contraire absorbe, dans des conditions atmosphériques exactement pareilles, 1 1/2 % d'humidité de plus que le premier. Cette grosse différence ne se manifeste que dans des limites relativement restreintes de saturation de l'air par la vapeur d'eau. Quand l'hygromètre marque environ 50 %, l'humidité absorbée est moindre, et à 50 % la différence n'est plus que de 1 %. Le coton d'Egypte, au point de vue de l'absorption de l'humidité, occupe un rang intermédiaire entre le coton d'Amérique et le coton des Indes.

L'humidité modifie les propriétés du coton, qu'elle rend plus extensible et plus solide à l'étirage, en même temps que plus mou et plus souple. Une très faible teneur en humidité rend le coton rêche, dur et peu propre à la filature. Quand les flocons de coton sont moyennement humides, ils donnent une balle plus serrée et plus unie : le coton a meilleur aspect et résiste mieux aux causes de détérioration. Il faut prendre garde aux moisissures qui peuvent s'attaquer au coton en magasin, quand la fibre est trop humide. Comme limites admissibles pour les filés et les tissus du coton, on peut compter 8, 2 % et 7, 58 %.

R.

SOIES CHARGÉES (Les sulfocyanates pour la conservation des (1), par M. **O. MEISTER** (*Chem. Zeitung*, 1905, p. 723).

On sait que la charge au silicophosphate d'étain a une action néfaste sur la solidité de la soie. Les nuances délicates et sensibles à la lumière n'ont pas encore pâli, que depuis longtemps la fibre a perdu de sa solidité, sans que le tissu ait changé d'aspect. Les causes de ce phénomène sont diverses. Il peut se produire une cristallisation des substances de la charge, introduites dans la fibre à l'état colloïdal : les cristaux ainsi formés au cœur de la fibre la déchirent. Il pourrait aussi se former des composés complexes d'étain et de silice, avec mise en liberté de composés plus alcalins du sodium et du calcium, capables d'exercer une action destructive.

L'auteur a fait des essais pour combattre la destruction et la modification de la soie chargée, en s'adressant à des corps, qui pouvaient s'opposer à la destruction de la soie par suite de l'oxydation, du séchage, ou de changements d'état physique ou chimique. Le boroglycéride, obtenu en chauffant l'acide borique et la glycérine, additionnée de sulfocyanate, acquiert des propriétés anticatalytiques et antioxydantes. Mais l'addition seule de sulfocyanate au bain d'avivage acide produit une action protectrice des plus notables. Les fils de soie, organsin ou trame, chargés aussi fortement que possible en silicophosphate d'étain, et exposés au soleil quinze jours étaient radicalement détruits, tandis que le traitement au sulfocyanate les rendait absolument résistants. Le bain d'acide faible, servant à l'avivage, recevait en sulfocyanate 1 % du poids de la soie. Un tissu, traité au sulfocyanate, qui s'était montré solide, se détruisit facilement, quand on l'eût privé du sulfocyanate protecteur par un lavage, tandis qu'un échantillon non lavé montra une résistance complète à l'action de la lumière.

R.

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1905, p. 233 et 1905, p. 23.

MATIÈRES PREMIÈRES

HOUILLE (Production et consommation de la) dans les principaux pays du monde (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1905, p. 1328).

La production de la houille dans les cinq principaux pays de production a été pour 1902, 1903 et 1904, en tonnes métriques :

PAYS.	1902	1903	1904
Royaume-Uni	230.804.000	234.096.000	236.224.000
Allemagne.....	107.474 000	116.368.000	120.816.000
France	29 365.000	34 216.000	33 838.000
Belgique	23.877.000	23.797.000	23.507.000
États-Unis.....	273.675.009	324.280.000	319.700.000

ou de 2 204 livres anglaises.

La production en 1904 a été supérieure pour le Royaume-Uni et l'Allemagne à celle de l'année précédente, mais en France, en Belgique et aux États-Unis elle n'a pas atteint les chiffres élevés de 1903. La production des États-Unis dépasse celle du Royaume-Uni, mais celle de l'Allemagne ne représente que la moitié de cette dernière et la production de la France et de la Belgique réunies n'arrive qu'au quart environ.

La production totale connue du monde entier (non compris le charbon brun ou lignite) est annuellement d'environ 800 millions de tonnes, dont un peu moins d'un tiers pour le Royaume-Uni et un peu plus d'un tiers pour les États-Unis.

Le tableau suivant montre la production de la houille dans les principales colonies et possessions anglaises pour les années 1902 et 1903.

PAYS	1902	1903
Indes anglaises.....	7.424 000	7.438.000
Australie.....	6.860 000	7.112.080
Nouvelle-Zélande.....	1 363 000	1.420 000
Canada.....	6.422 000	6.825.000
Transvaal	1.420 000	2.012.000
Cap de B.-Espérance.	166.800	185.000
Natal.....	593.000	714.000

Tous les chiffres de 1903 sont supérieurs à ceux de 1902. Presque toute la production de l'Australie provient de la Nouvelle-Galle du Sud. Le tableau suivant indique la consommation de la houille dans les principaux pays, dans l'ordre de leur importance au point de vue de la consommation.

PAYS.	1902	1903	1904
États-Unis..... ...	265.694 000	314.144.000	307.610.000
Royaume-Uni.	166.698.000	166.582.000	165.606.000
Allemagne.....	95.633 00	103 114.000	107.160.000
France....	41 989.000	46.442 000	45.559.000
Russie	19.732.000	21.223.000	22.953.000
Belgique	20 799.000	21.317.000	21.106 000
Autriche-Hongrie..	17.595.000	18.123.000	non connue

La statistique de la production de la lignite montre que les principaux pays de production sont l'Allemagne, l'Autriche et la Hongrie, qui, en 1903, ont produit respectivement 45 819 000, 22 158 000, 5 272 000 tonnes métriques. Le chiffre provisoire pour l'Allemagne en 1904 est de 48 633 000 tonnes. En Autriche, pour 1904, la production de lignite est de 21 988 000 tonnes, en diminution d'environ 200 000 tonnes sur 1903.

La quantité de lignite extraite aux États-Unis est comprise dans les chiffres donnés précédemment pour la houille. Les derniers chiffres, donnés à part pour la lignite, se rapportent à 1903, où la production a été de 5 977 000 tonnes. En 1892, elle était de 1 422 000 tonnes. La production des autres pays ne doit pas attendre un million de tonnes. Dans le Royaume-Uni elle a été nulle pendant un certain nombre d'années.

R.

MATIÈRES COLORANTES

NOUVEAUX DÉRIVÉS D'AMINES PRIMAIRES (Procédé de préparation de) avec l'aldéhyde formique et les bisulfites et de dérivés de l'indigo, par M. **ROBERT LEPETIT** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1905, p. 379).

Afin de m'assurer la priorité intellectuelle et les droits réservés au détenteur d'un pli cacheté, j'ai l'honneur de remettre sous cette forme au président de la Société industrielle de Mulhouse, un résumé des travaux entrepris par moi dans le laboratoire de la maison Lepetit, Dollfus et Gansser, à Suse, dans les années 1898, 1899 et 1900 (février et mars), ayant relation avec le titre du présent mémoire.

En 1898 (cahier de laboratoire, 23, 25 et 26 octobre), j'ai préparé des produits de condensation en mélangeant des amines primaires avec la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour donner les sels desdites amines et de plus un excès variables jusqu'au triple, et ajoutant à ces solutions un excès de bisulfite (5 à 10 fois le poids de l'amine), puis la quantité d'aldéhyde formique en proportion moléculaire de l'amine. Ces essais ont donné, selon les conditions de température et les proportions de bisulfite, la plupart du temps des produits orangés amorphes instables, de peu d'intérêt.

Les acides sulfoniques d'amines primaires, acides sulfanilique, naphtionique, donnent dans les mêmes conditions aussi des produits peu intéressants, sauf le fait que ces produits produisent des matières colorées sous l'influence d'agents d'oxydation, ce qui peut servir à distinguer comme réaction caractéristique certains acides aminonaphtalène sulfonés ou amidonaphtol sulfonés.

En 1898 (cahier de laboratoire, 26 octobre), j'ai préparé par traitement du chlorhydrate de métaphénylènediamine par 2 mol. HCOC, en présence de bisulfite, un produit qui se dissout aisément dans l'eau, se laisse encore diazoter et combiner comme diazo par les phénols, etc. La combinaison avec le β-naphtol se dissout avec une couleur rouge sang.

En 1899 (cahier de laboratoire, 3 février), j'ai repris et fait reprendre la question du traitement d'amines primaires par HCOH et bisulfite, mais généralement en partant des sels d'amines qui donnent des produits complexes mal définis ; avec les monamines, les produits obtenus se laissent combiner par les diazos et donnent des matières colorantes plutôt instables en ce sens qu'elles perdent, semble-t-il, de l'aldéhyde formique en solution alcaline.

Les produits tels quels s'altèrent en séchant, en perdant de l'SO^2 et devenant plutôt résineux.

Fraîchement préparés, ils donnent des réactions produisant des couleurs très intenses et très remarquables comme beauté en traitant les solutions acides (surtout des produits des monamines chlorhydriques chauffées avec 3 à 4 fois leur poids de bisulfite et plus de 1 molécule de HCOH), par des oxydants, mais la coloration disparaît instantanément. la para-phénétidine donne ainsi un bleu, la toluidine un violet, l'aniline un rouge.

En traitant non un chlorhydrate, mais la base aniline 50 gr. additionnée de 100 d'alcool, par 300 à 400 de bisulfite, puis 60 à 75 HCHO, on observe d'abord une émulsion, puis le liquide s'éclaircit et abandonne un magma de cristaux pailletés.

Dérivés bien définis d'amines, HCOH et bisulfites.

En février 1900, j'ai repris l'étude des dérivés dont il a été l'objet jusqu'à présent, et trouvé qu'on obtient le produit de condensation qui se forme avec aniline en solution alcoolique, plus bisulfite, plus aldéhyde formique, en agitant l'aniline avec un mélange de bisulfite et de HCOH.

1000 gr. d'huile d'aniline sont versés d'un coup dans un mélange de 5 à 6 lit. de bisulfite de soude à 36° B, et 1 300 gr. d'aldéhyde formique à 40 °/₀ en agitant fortement, la masse s'échauffe d'elle-même, devient laiteuse, puis presque limpide et se prend après quelques heures en un gâteau de cristaux qu'on presse. Le produit est peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, il est soluble dans les liquides alcalins, mais non sans décomposition, régénérant plutôt facilement de l'aldéhyde formique et du sulfite. Chauffé avec un acide, il se décompose, le liquide devient orangé, comme celui qu'on obtient par l'action du chlorhydrate d'aniline $HClNaHSO^3$, HCOH en chauffant. L'orthotoluidine, la phénéti-

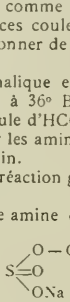
dine donnent, traitées comme l'aniline, des produits en tout similaires, de même des amines insolubles si l'on a le soin de les dissoudre dans du benzol, de l'éther, de l'alcool, etc.

Les produits ainsi obtenus se combinent avec les diazos : en chauffant les solutions alcalines, elles se décomposent avec dégagement du HCOH, puis de SO^2 en acidifiant, comme si le groupe HN^2 se régénérait : en effet, ces couleurs son rediazotables et susceptibles de donner de nouveaux colorants intéressants.

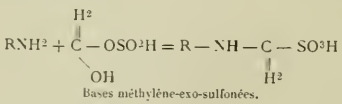
L'acide anthranalique empâté avec dix fois son poids de bisulfite à 36° B, et additionné d'un peu plus d'une molécule d'HCOH, se dissout en agitant puis comme pour les amines, la masse se prend en un gâteau cristallin.

J'exprime cette réaction générale de la façon suivante :

RNH^2 étant une amine quelconque, et en exprimant avec :



le produit qui se forme en mélangeant le bisulfite avec HCOH,

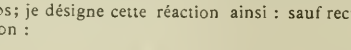


Bases méthylène-exo-sulfonées.

nouveau corps.

Dérivés avec le cyanure de potassium.

Les bases méthylène-exo-sulfonées, j'appelle ainsi les nouveaux corps que je désigne sous la formule hypothétique ci-dessus, se dissolvent dans des solutions de cyanure de potassium et abandonnent dans des conditions déterminées soit à chaud une huile, soit à froid des feuillets brillants d'un nouveau corps; je désigne cette réaction ainsi : sauf rectification :



Ces cyanures des bases métylène-exo-sulfoniques orthotoluidine, acide anthranilique, aniline, phénétidine sont des corps magnifiquement cristallisés, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool, dont l'eau les précipite en paillettes cristallines d'aspect nacré.

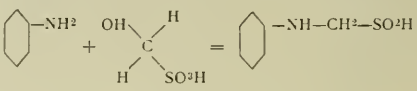
Le produit $C^6H^5 - NH - CH^2CN$ (phényle-cétonitrile) chauffé avec de la soude caustique concentrée donne un dégagement d'ammoniaque, en continuant à évaporer et à chauffer, la masse prend la couleur jaune-orangé de la fusion à la soude caustique de la phénylglycine décrite par A. Biedermann et par moi, il y a dix ans. En plongeant la masse dans l'eau, on observe la formation d'indigo, la solution se comportant comme une cuve. Longtemps avant la coloration en jaune, la masse, après le dégagement de NH^3, a une odeur caractéristique d'indigo ce qui fait supposer que contemporainement au dégagement d'NH^3 a lieu déjà la formation d'un dérivé de l'indol.

L'explication la plus simple du phénomène serait d'admettre une saponification, dans le cas de l'aniline, du produit $C^6H^5 - CH^2CN$ avec formation de phénylglycine $C^6H^5 - CH^2 - COOH$ et subséquemment d'indoxyle et d'indigo.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **GEORGES FREYSS** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1905, p. 383).

Vous avez décidé, dans la séance du 13 janvier 1904, de prier l'auteur de ce pli cacheté de compléter les indications de certaines réactions mentionnées trop sommairement M. Lepetit regrette de n'avoir pu, faute de temps, étudier de plus près les conditions exactes dans lesquelles elles se produisent; je vous propose donc, d'accord avec l'auteur, de demander l'impression au Bulletin des parties du pli dans lesquelles sont décrites les réactions principales bien étudiées et des parties de ce rapport qui les concernent.

Les essais de M. Henri Blum ont pu confirmer la réaction très intéressante trouvée par M. Lepetit, d'après laquelle l'aniline se combine à la formaldéhyde-bisulfite en formant l'aniline-méthylène-exo-sulfonée.



L'auteur donne cette dénomination à son produit. Dans le brevet allemand n° 132621, du 13 juillet 1901, ultérieur au pli de M. Lepetit, la « Badische Anilin- und Sodafabrik » considère ce dérivé comme combinaison bisulfitique de la base anhydro-formaldéhyde-aniline. La réaction est très belle et très nette, la recette recommandée est excellente.

Nous avons également pu confirmer le remplacement du groupement sulfo par celui du cyanogène sous l'influence du cyanure de potassium. Le point de fusion de la phényle-glycine nitrile obtenue est de 40 à 43°, tandis que celui du produit absolument pur, très difficile à obtenir est, suivant les essais de M. Arsène Braun, de 47 à 48°. La pureté est néanmoins satisfaisante.

Le nitrile se dissout peu à peu dans une solution diluée de soude caustique, en se transformant en phényle-glycine ; cette saponification est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque. M. Lepetit observe que son nitrile ne présente pas exactement les mêmes réactions qu'un produit obtenu d'une autre façon; nous n'avons pas pu constater de différence.

Le fait saillant du pli de M. Lepetit est la synthèse de l'aniline-méthylène-exo-sulfonée et sa transformation en phényle-glycine-nitrile. La priorité de cette importante réaction revient à M. Lepetit.

En conséquence, le rapporteur vous propose l'insertion des parties du pli cacheté de M. Lepetit dont il a été question, et celle du présent rapport.

AMINOPHÉNOLS Réduction, par la phénylhydrazine, des hydroxyazoïdes en, par MM. **G. ODDO** et **E. PUXEDDU** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 2752).

La réaction peut se faire avec les dérivés ortho ou para. Elle se passe d'après l'équation :

$$HO.R.N^2.C^6H^5 + 2.C^6H^5.NH.NH^2 = HO.R.NH^2 + NH^2.C^6H^5 + 2.C^6H^6 + 2N^2.$$

On chauffe 1 molécule de l'hydroxyazoïque avec 2 mol., ou plutôt plus, de phénylhydrazine. Vers

110°, il se produit une réaction énergique, avec dégagement de gaz et de vapeur. On retire du feu, mais la réaction continue pendant environ 5 minutes et la température finale est de 180° à 200° Par refroidissement, l'aminophénol cristallise et peut être isolé par cristallisation dans la benzine; on le purifie en le faisant recristalliser dans la benzine, la ligroïne ou l'eau.

Dans certains cas, il vaut mieux traiter le produit de la réaction par un alcali étendu : on enlève les bases insolubles par l'éther, et on précipite l'amlnophénol par CO^2. Le rendement est presque théorique.

R.

ACIDE SULFUREUX (Action de l') sur les colorants du triphénylméthane, par MM. **K. DURRSCHNABEL** et **H. WEIL** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3492).

En traitant la pararosaniline par l'acide sulfureux, les auteurs ont obtenu trois corps distincts :

1° Un sulfite acide, $C^{19}H^{19}N^3O + SO^3H^2$, préparé en faisant passer de l'acide sulfureux dans 40 c. c. d'eau, tenant en suspension 1 gr. de *p.*-rosaniline, jusqu'à complète dissolution et formation d'une solution jaune orange. On chasse l'excès de SO^2 par l'ébullition. La liqueur, qui est devenue rouge, est refroidie, et il se sépare des cristaux du sulfite acide, faiblement colorés en rouge, qu'on filtre et sèche à la température ordinaire. Ils sont peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffés à 90°, ils perdent une molécule d'eau, en passant à l'état de sel quinoïde;

2° Un sulfite neutre $(C^{19}H^{17}N^3)^2.SO^3H^2$, préparé en faisant bouillir le sulfate acide avec 40 à 50 parties d'eau. La solution se colore fortement et il se forme des cristaux verts à éclat métallique, qu'on sépare par filtration. Ils sont très stables, ne sont pas décomposés par l'ébullition avec une solution de carbonate de soude, mais donnent de la *p.*-rosaniline avec la soude caustique chaude;

3° Un leuco-triaminotriphénylcarbinol sulfoné, $C^{19}H^{18}N^3SO^3 + 3\ 1/2\ H^2O$, préparé en traitant la *p.*-rosaniline en suspension dans très peu d'eau par SO^2, jusqu'à complète dissolution : il se sépare à l'état de fins cristaux jaunes. Il se dissout dans le carbonate de soude très étendu, mais se décompose presque immédiatement, en donnant le sulfite neutre.

R.

AMINO-*p.*-DICHLOROBENZÈNE (Sur l'), par MM. **E. NOELTING** et **E. KOPP** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3506).

La **2. 5.** dichloraniline est une base faible dont les sels sont décomposés par l'eau. On la diazote de la manière suivante : 16 gr. de la base sont dissous à chaud dans un mélange de 40 c. c. SO^4H^2 à 66° B et 100 c. c. d'eau, puis on refroidit rapidement, en remuant bien, de manière que la base se sépare à l'état très divisé. On ajoute alors peu à peu une solution refroidie à 5° de 7 gr. 2 de nitrite de soude dans 15 c. c. d'eau. La base disparaît et il se forme une solution jaune du diazoïque.

Pour éviter la formation d'un corps diazoamino, il faut employer au diazotage au moins 7 à 8 mol. d'acide.

En faisant bouillir 2 heures le diazoïque en milieu fortement acide, on obtient le **2. 5.** dichlorophénol, avec un rendement de 90 % : plus la solution est acide meilleur est le rendement. La solution de ce phénol dans l'alcool étendu rougit le papier de tournesol et décompose les carbonates alcalins à l'ébullition.

Le diazoïque de la dichloraniline a été combiné aux sels R, G et à l'acide H. Les nuances obtenues avec les nouveaux colorants sont aussi foncées et unies, quoique beaucoup plus jaunes que celles des colorants correspondants provenant de l'aniline, Ponceau 2G, Orangé G et fuchsine acide solide. La nuance du colorant fait avec le sel R ne saurait se distinguer de celle de l'Orangé 3 (*m.*-nitraniline diazotée + sel R), et celles du colorant fait avec l'acide salicylique sont identiques à celles du jaune d'alizarine 2G (diazo de la *m.*-nitraniline + acide salicylique). Les 2 atomes de chlore agissent donc comme un groupe nitro en *méta*.

Le tétrachlorodiazoaminobenzène fut préparé en diazotant la dichloraniline en présence d'acide acétique. Le corps aminoazo correspondant s'obtint en chauffant à 105°-110°, pendant 45 minutes, 3 gr. 5 de tétrachlorodiazoaminobenzène avec 2 gr. de chlorhydrate de dichloraniline et 1 gr. 4 de dichloraniline. On peut le diazoter dans l'acide sulfurique concentré avec le sulfate de nitrosyle au bain-marie. La solution additionnée de glace et combinée au β-naphtol alcalin donne un rouge grenat.

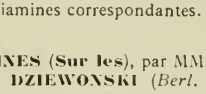
Le **1. 2. 5.** aminodichlorobenzène-**4** sulfoné fut préparé en chauffant environ 2 heures à 170°-180° la dichloraniline avec trois fois son poids d'acide sulfurique à 18 % d'anhydride. Ce corps mis en suspension dans l'acide chlorhydrique et additionné de nitrite, donne un anhydride de diazonium, que le sel d'étain transforme en acide dichlorophénylhydrazine sulfonique. Enfin ce dernier donne une tartrazine, teignant en beau jaune serin.

En nitrant la dichloraniline avec l'acide nitrique fumant, on obtient un mélange de 1 partie du dérivé *ortho* et de 5 parties du dérivé *para*. Ce dernier se produit seul, en nitrant avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à 40° C. Réduites, ces nitrodichloranilines donnent les dichlorophénylènediamines correspondantes.

R.

RHODAMINES (Sur les), par MM. **E. NOELTING** et **K. DZIEWONSKI** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3516).

Les rhodamines doivent être considérés comme des dérivés diaminés du fluorane :



Les bases incolores, comme le fluorane et le dichlorofluorane (chlorure de fluorescéine) ont certainement la constitution des lactones : celle des sels n'est pas connue avec certitude. Les auteurs montrent que les groupes aminés dans les rhodamines occupent la position *para* par rapport au carbone fondamental, en condensant l'o^1-amino-*o.*-crisol avec l'anhydride phtalique. Le colorant obtenu donne des nuances très semblables à celles des rhodamines proprement dites et une condensation en *ortho* n'est pas possible dans ce cas.

La base de la tétraméthyle rhodamine s'obtient en traitant la solution du chlorhydrate par la soude étendue : elle est insoluble dans l'eau ou l'alcali en excès. Elle est facilement soluble dans l'alcool et y cristallise en feuillets verts à éclat métallique, ren-

fer nant 3 mol. d'eau. Ils se dissolvent à l'ébullition dans l'éther, le benzène, le toluène, le xylène, en donnant une solution incolore : avec ce dernier dissolvant ils donnent des aiguilles incolores, renfermant une molécule de xylène, qui s'en va à 130°-150°.

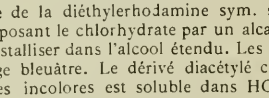
La base de la tétratéthylrhodamine s'obtient comme la précédente, par l'action de la soude sur le chlorhydrate. En filtrant à chaud et refroidissant on obtient des aiguilles vertes, se dissolvant dans l'alcool et l'eau en rouge, avec une fluorescence verte.

La base de la diéthylhomorhodamine s'obtient en traitant son chlorhydrate par l'ammoniaque concentrée. Dissoute et cristallisée dans l'alcool étendu, elle se présente sous forme de cristaux verts, dont la dissolution dans le xylène bouillant est incolore. Celle-ci, par refroidissement, laisse déposer des feuillets rouges, à reflet doré, renfermant du xylène, qui se dégage à 175°.

La monoacétyl-diéthyle-homorhodamine est soluble à froid dans HCl et donne un sel rouge clair, qui teint le coton mordancé au tannin en rouge jaunâtre.

La base de la diéthylerhodamine sym. s'obtient en décomposant le chlorhydrate par un alcalin et la faisant cristalliser dans l'alcool étendu. Les cristaux sont rouge bleuâtre. Le dérivé diacétylé cristallisé en prismes incolores est soluble dans HCl, additionné d'alcool étendu ; la solution teint faiblement le coton tanné.

Les dérivés monoaminés du fluorane sont désignés par les auteurs sous le nom d'*aporhodamines*, à cause de leur analogie avec les aposafranines. L'aporhodamine :



est préparée en chauffant l'acide diméthyle-*m*.-aminohydroxybenzoylbenzoïque avec le *p*.-crésol, dans SO^4H^2 concentré. La base libre est incolore.

Les nuances obtenues avec les corps ci-dessus vont du rouge bleuâtre au rouge jaunâtre. La nuance la plus bleue est donnée par le dérivé tétraéthylé : puis viennent les dérivés tétraméthylé et diéthylhomo. La diéthylrhodamine sym. suit après : enfin les dérivés acétylés de l'homorhodamine et de l'aporhodamine donnent des nuances très jaunes. Tous ces corps donnent des nuances rouges sur coton tanné (1 % du poids du coton) : l'aporhodamine a très peu d'affinité pour la soie. La tétraéthylerhodamine (Rhodamine B) a seule une valeur technique : le dérivé tétraméthylé est moins soluble et peu employé. La diéthylhomorhodamine et la diéthylrhodamine sym. sont trop peu basiques pour pouvoir être employées, mais à l'état d'éthers (Irisamine et Rhodamine G G) ce sont des colorants des plus importants.

R.

COLORANTS AZOÏQUES (Fixation de plus d'une molécule de diazoïque ou de tétrazoïque dans la formation des), par MM. **W. VAUBEL** et **O. SCHEUER** (*Zeits. Farben-Industrie*, 1906, p. 1).

On sait depuis longtemps que la résorcine et les corps analogues peuvent se combiner à 1 ou 2 molécules d'un diazoïque, pour donner des colorants. Le phénol peut aussi fixer 2 mol. de diazoïque, comme le montre le phénoldiazobenzènediazotoluène. Le pyrrol, l'aminonaphtol et les acides aminonaphtolsulfoniques se comportent de même : avec les aminonaphtols les groupes amino et hydroxy entrent tous les deux en réaction. Les colorants monoazoïques des phénols donnent avec 1 mol. de tétrazoïque un produit intermédiaire, qui peut se combiner avec 1 mol. d'acide aminonaphtol sulfonique et donner des colorants substantifs. Un groupe diazo du tétrazoïque se met en *ortho* par rapport au groupe hydroxyle du phénol du colorant monoazoïque.

W. Vaubel a observé, il y a longtemps, que les couleurs directes pour coton, et quelques autres, ont la propriété de se combiner avec 1 molécule, ou plus, de tétrazoïque, pour donner des colorants insolubles, allant du brun au noir.

Les colorants renfermant un groupe hydroxyle ou un groupe amino se prêtent à la réaction, ainsi que ceux qui proviennent des acides aminonaphtol et dioxynaphtaline-sulfoniques.

Exemples : Le bleu de benzidine (tétrazodiphényle + sel R) peut fixer peu à peu environ 2 mol. de tétrazodiphényle, devient de moins en moins soluble, puis insoluble dans l'eau et les alcalis. La Naphtocyanine (tétrazodiphényle + **1.5.** dioxynaphtaline sulfonique) fixe près de 3 mol. de tétrazoïque, en donnant un corps insoluble. Il en est de même du colorant qui provient des acides **1.6.** dioxynaphtaline **4**-sulfonique et **6**-amino-**1**-oxynaphtaline-**4**-sulfonique.

D'après Vaubel, il se formerait des corps, tels que :

Reste du colorant : $O-N=NC^6H^4-C^6H^4N=NCl$
ou : $NH-N=NC^6H^4-C^6H^4N=NCl$

par suite de la fixation du tétrazoïque sur un groupe OH ou NH^2.

Il pourrait aussi y avoir introduction d'un groupe *azo* en *ortho* ou dans une autre position correspondante par rapport à OH ou NH^2.

La réaction se passe sans dégagement d'azote, et au bout d'un certain temps il n'y a plus de groupe diazoïque libre décelable.

Les auteurs ont étudié spécialement l'action du tétrazodiphényle et du sel R. Trois molécules du premier ayant agi sur une molécule du second, on pouvait se demander si une action ultérieure du tétrazodiphényle n'enlevait pas les groupes sulfo, en rendant le produit insoluble dans les alcalis. Le dosage du soufre a montré qu'il n'en était rien.

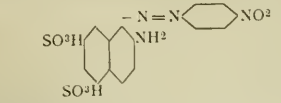
On a cherché ensuite si des groupes diazo-amino et diazooxy ne jouaient pas un rôle et constaté que l'action de HCl à chaud ne dégageait pas d'azote. On ne peut non plus constater l'existence de groupes diazo libres.

Il semble donc que les 3 molécules de tétrazoïque se fixent sans dégagement d'azote et sans être attaquées. Si l'on ajoute une plus grande quantité de tétrazodiphényle, celui-ci se décompose avec dégagement d'azote et la combinaison du tétrazodiphényle et du sel R semble agir comme catalyseur.

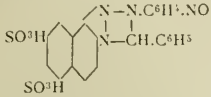
Comme conclusions, les groupes diazo du tétrazodiphényle agissent sur le sel R, de manière à fixer finalement 6 groupes diazoïques. On ne saurait encore affirmer s'ils entrent dans le noyau, ou bien s'ils s'unissent aux groupes sulfo assez intimement, pour qu'on ne puisse plus constater de réaction sur les groupes diazoïques, et on ne saurait conclure que l'insolubilité du produit de la réaction est due à ce dernier phénomène. R.

NOUVEL INDICATEUR, par M. **J. ROYLE WOODS** (*J. Soc. of. Chem. Ind.*, 1905, p. 1284).

Si l'on combine 1 mol. du diazo de la *p.*-nitraniline avec 1 mol. du **2. 5. 7.** aminonaphtoldisulfonique, on obtient, comme on sait, le corps suivant :



En faisant bouillir 23 gr. de ce corps avec 5 gr. 5 de benzaldéhyde, 100 gr. d'acide chlorhydrique à 18° B., et 900 gr. d'eau, pendant 15 minutes, la solution devient incolore, et par refroidissement le corps suivant cristallise :

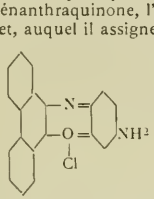


L'auteur a trouvé qu'il constitue un indicateur très sensible pour le titrage des acides et des alcalis. Il est plus sensible que la phénolphtaléine ou l'orange méthyle, et donne un contraste de nuances plus accentué. En présence des acides, le corps est incolore et en présence des alcalis d'un orange intense. On peut avec lui doser volumétriquement l'acide acétique. Il est aussi sensible à l'acide carbonique.

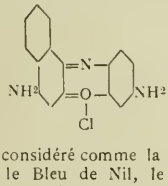
R.

AZOXONIUM (Dérivés de l', par M. **F. KEHRMANN** (*Berl. Ber* 1905, p. 3604).

En condensant la **2.** hydroxy-**1.4.**-phénylène diamine avec la phénanthraquinone, l'auteur a obtenu un colorant violet, auquel il assigne la formule :



Avec la **4.** amino-**1.2.**-naphtaquinone, il se forme un colorant violet bleuâtre,



qui peut être considéré comme la substance mère, d'où dérivent le Bleu de Nil, le Bleu méthylène nouveau, les Cyanamines et d'autres colorants bleus d'oxazine.

Ce corps donne des solutions fluorescentes et teint le coton mordancé au tannin en nuances violet bleu, plus rouges que celles du violet méthyle, solides au savon et médiocrement solides à la lumière.

Par l'action de la **4.** aniline-β-naphtoquinone, on obtient un dérivé phénylé bleu verdâtre du colorant décrit plus haut.

R.

LAQUES DE CHROME (Fabrication des) (*Journ. Soc. of Dyers and Colourists*, 1905, p. 333).

Jaunes de chrome. — Les laques de chrome ont le grave inconvénient de noircir sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, et, pour cette raison, sont remplacées souvent par les chromates de zinc, de baryum, ou par le sulfure de cadmium, mais leurs qualités de brillant et d'éclat leur assurent néanmoins une large consommation.

Les jaunes de chrome sont en majorité des sulfochromates de plomb : les mêmes nuances peuvent être obtenues par divers procédés et souvent par l'addition de corps étrangers, comme l'oxyde de zinc ou le blanc de plomb. L'examen microscopique donnera dans ces cas de bonnes indications

La combinaison la plus stable est celle qui renferme, à l'état de précipités, les corps : $PbCO^4$. $PbSO^4$, $PbCrO^4$. $2PbSO^4$, $PbCrO^4$. $3PbSO^4$. Des essais ont été faits avec une solution d'acétate de plomb à 10 %, qu'on précipitait avec 10 % de solutions renfermant les quantités requises de :

1° Bichromate de soude et sulfate de soude;
2° Bichromate de soude et acide sulfurique;
3° Chromate neutre de soude et sulfate de soude;
4° Bichromate de potasse et sulfate d'alumine.

Dans chaque cas on employait un même excès de sel de plomb, en plus de la quantité capable de précipiter ces solutions. Tous les précipités étaient d'un beau jaune serin, surtout les numéros 2 et 4, ce dernier étant plus jaune verdâtre que les autres. Le précipité 3 était plus floconneux que 1, qui l'était lui-même plus que 3 et 4. Tout les précipités restèrent 24 heures, avant qu'on décantât le liquide clair et qu'on le lavât. Ils devinrent tous plus floconneux, et cela pendant une période de 6 à 7 jours. Au bout de ce temps, on trouva que les précipités, faits en solutions acides, c'est-à-dire 1, 2 et 4, étaient plus floconneux ou moins denses que 3, et que cette propriété était le plus marquée pour 2, puis pour 1, et enfin pour 4, c'est-à-dire dépendait de l'acidité de la solution. Dans le cas 4, la présence de sulfate d'alumine a une influence considérable sur les résultats.

En répétant les mêmes essais avec le nitrate au lieu de l'acétate de plomb, les résultats furent semblables, mais la transition de l'état fin ou dense à l'état floconneux se faisait plus rapidement. Avec les solutions très acides des numéros 2 et 1, le pigment obtenu avait une tendance à ressembler au cuir, soit à l'état de pâte, soit à l'état sec. Pour avoir des nuances aussi belles que possible, il faut remplacer le bichromate de soude par celui de potasse. Les laques de chrome obtenues par l'un des procédés indiqués plus haut, renferment 60 % d'eau. On obtient des laques moins fines renfermant des carbonates de plomb, de baryte, etc. Certains jaunes de chrome renferment de l'alumine hydratée, qui a la propriété d'empêcher le foisonnement de la laque. Si l'on se sert de sulfate d'alumine, on précipite l'alumine avec le carbonate de soude après la production de la laque colorée, ou bien on ajoute directement l'alumine précipitée. Si l'on se sert d'une solution neutre de chromate et de sulfate de soude, il est bon de la rendre faiblement acide avec un peu d'acide acétique. Le jaune de chrome entre dans la composition des verts de Brunswick, obtenus en broyant ensemble du bleu de Prusse et du chromate de plomb : pour cet usage, on préfère souvent la laque de plomb exempte de sulfate.

On a fait de nombreux essais pour trouver une méthode qui donne un jaune de chrome de nuance pure avec un chromate de plomb fraîchement précipité: il suffit d'ajouter des traces de bitartrate de potasse à la liqueur, mais l'éclat de la nuance se trouve diminué. Ce défaut disparaît si la laque est employée pour faire des verts avec le bleu de Prusse.

Oranges, écarlates et rouges de chrome. — Ces laques sont des chromates plus ou moins basiques, dont le plus foncé est connu sous le nom de rouge de chrome. Le rouge Victoria ou Derby est représenté par la formule $PbO, PbCrO^4$, tandis que la composition de l'écarlate et de l'orange se rapproche de celle d'un chromate neutre et peut être représentée par $PbO, 2PbCrO^4$ ou $PbO, 3PbCrO^4$. La préparation de ces sels basiques se fait facilement au moyen de la soude caustique, des carbonates de soude ou de potasse, ou de la chaux qu'on fait agir sur un chromate neutre, mais avec la soude caustique on risque d'obtenir des nuances ternes, d'un chamois sale. Les équations suivantes représentent la réaction :

$$(1)\quad 2.PbCrO^4 + 2NaOH = Na^2CrO^4 + PbOPbCrO^4 + H^2O$$

$$(2)\quad PbCrO^4 + 4NaOH = Na^2PbO^2 + Na^2CrO^4 + 2H^2O$$

Il faut donc éviter d'employer un excès de soude, qui donnerait naissance à du plombite de soude.

Les laques oranges et écarlates, bien fabriquées, servent pour le couchage du papier, l'impression du calicot, et, à l'état sec, pour la lithographie : les rouges de chrome sont cristallins, n'ont pas le même pouvoir couvrant, et mélangés à l'huile perdent de leur brillant, en devenant plus clairs. Les laques diffèrent de propriétés physiques, suivant qu'on emploie pour leur préparation de la soude ou de la potasse caustique. Avec la chaux, le précipité est moins floconneux, et, desséché, il n'a pas autant de feu, mais plus de fleur que ceux qu'on obtient avec la soude et la potasse.

Pour préparer les oranges et écarlates de chrome, le sel le moins coûteux est l'acétate de plomb, mais le nitrate donne de meilleurs résultats. Une solution d'acétate basique de plomb est chauffé à 100° et on y ajoute une solution bouillante de bichromate de soude ou de potasse, neutralisé par la soude ou la potasse, et renfermant un excès de l'une ou de l'autre, pour produire la nuance voulue. On remue bien et continue à faire bouillir, jusqu'à ce que la nuance ne change plus.

Quelquefois on préfère précipiter une solution neutre de chromate et produire le sel basique par ébullition avec un alcali. Si on emploie un lait de chaux, on le fait bouillir et le fait passer par un tamis fin dans la cuve qui renferme le chromate neutre de plomb, précipité au préalable à 100° d'un mélange d'acétate de plomb et de chromate neutre de soude ou de potasse. On fait bouillir plus longtemps qu'avec la soude ou la potasse. L'équation (1) montre qu'il se forme du chromate neutre de soude : pour qu'il ne soit pas perdu, on fait l'orange ou l'écarlate plus foncé qu'il n'est demandé et on précipite ensuite le chromate neutre par l'acétate basique de plomb.

Un autre procédé de fabrication du rouge de chrome consiste à faire une pâte avec de l'eau et du blanc de plomb, puis à ajouter encore de l'eau et à tamiser dans une cuve. D'autre part on a préparé une solution de bichromate de soude ou de potasse, neutralisé par la soude ou la potasse, et on mélange les deux liqueurs, chauffées à 100°. On maintient cette température, en remuant bien, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance rouge voulue. On prélève un échantillon qu'on examine, et après avoir lavé le précipité 3 ou 4 fois avec de l'eau, on ajoute, si c'est nécessaire, à la dernière eau de lavage, un peu d'acide sulfurique, et lave finalement à l'eau pure.

R.

ÉOSINE (Autoxydation de l'), par M. **A. HEFFTER** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3633).

Les solutions d'éosine se décolorent dans l'obscurité, mais beaucoup plus vite à la lumière solaire : la présence d'un alcali accélère l'action. Quand il n'y a pas d'alcali en présence, les solutions concentrées d'éosine laissent déposer de la tétrabromofluorescéine à la lumière solaire, avec formation d'acides, qui décomposent le sel de potassium de l'éosine.

Une solution à 0,5 % d'éosine, 1 % de soude caustique est exposée à la lumière solaire, pendant qu'un courant d'air la traverse, jusqu'à ce qu'elle devienne jaune pâle. Le liquide ne donnait pas la réaction d'un peroxyde, mais renfermait de grandes quantités de bromures. L'addition d'acide chlorhydrique dégage beaucoup d'acide carbonique. Le liquide fut extrait à l'éther, qui, par évaporation, laissa un résidu d'acides oxalique et phtalique, avec un peu d'une huile brun rouge.

R.

INDANTHRÈNE (Les colorants pour cuves de la série de l'), par M. **REGINALD-B. BROWN** (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1906, p. 11).

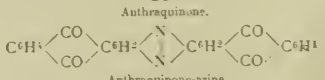
En 1901, la B. A. S. F. mettait en vente une nouvelle matière colorante, découverte par R. Bohn, l'*Indanthrène*. C'était le premier terme d'une série renfermant actuellement des bleus, violets, jaunes, gris et bruns (1).

Indanthrènes X et S,	parus en	.....	1901
—	C, —	.....	1902
Flavanthrène G et R,	—	.....	1903
Indanthrène CD,	—	.....	1904
Mélanthrène B,	—	.....	1904
Cyananthrène B double,	—	.....	1904
Fuscanthrène B,	—	.....	1905
Violanthrène B,	—	.....	1905

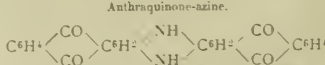
Indanthrène. — Quand on fond, avec de la potasse caustique, à 200°-300° C, la 5-amino-anthraquinone, ou un de ses acides sulfoniques, ou un hydro dérivé d'un de ces corps, il se forme un leucodérivé. En faisant bouillir le produit de la fusion avec de l'eau, en présence de l'air, il est converti en un corps bleu insoluble cristallisé. Le corps ainsi préparé est l'indanthrène X : mais il n'est pas seul et en le dissolvant à 70° avec un mélange d'un alcali et d'hydrosulfite, on isole, par refroidissement de la liqueur, un produit supérieur, l'indanthrène S.

L'indanthrène est un hydrodérivé de l'anthraquinone-azine :

Anthraquinone.



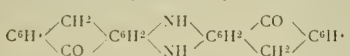
Anthraquinone-azine.



Dihydroanthraquinone-azine (Indanthrène S).

(1) *R. G. M. C.*, 1902, p. 224 et 276; 1903, p. 246; 1905, p. 72 et 105

Par réduction, l'indanthrène donne un corps, dont la couleur diffère peu de la sienne propre, qui est probablement la dihydroanthraquinone-azine :



L'indanthrène est insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis. Avec les alcalis et un réducteur, surtout l'hydrosulfite, il se dissout en bleu et se fixe sur les fibres végétales par simple exposition à l'air. La grande solidité de l'indanthrène s'explique d'après Scholl par le fait que son produit d'oxydation, l'azine, et son produit de réduction sont tous les deux beaucoup moins stables que le colorant lui-même, et ont par conséquent une tendance à reprendre la forme de l'indanthrène.

La constitution exacte des autres colorants de la série de l'indanthrène n'est pas encore bien établie.

Flavanthrène. — Si la fusion avec la potasse caustique est faite à une température plus élevée (330°-350°) en présence de l'air, ou seulement à 270°, en présence d'un agent oxydant, le nitrate de potassium, il se forme un nouveau colorant, le flavanthrène. Le produit de la fusion, dissous dans l'eau, donne une liqueur bleue, qui, au contact de l'air, laisse déposer un produit cristallisé brun jaune. Réduit, ce corps donne une solution bleue, qui teint en bleu violet, tournant rapidement au jaune par oxydation à l'air. La marque R est plus pure et plus rouge que la marque G.

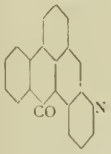
Indanthrène C. — C'est le dibromo-indanthrène, ou, d'après Scholl, un mélange de dibromo et de tribromo. On le prépare par l'action du brome sur l'indanthrène dissous dans SO^4H^2 concentré. Il résiste à l'action des hypochlorites, tels qu'on les emploie dans le blanchiment ordinaire.

Indanthrène CD. — C'est le dichloro-indanthrène, préparé par l'action du chlorure de sulfuryle ou d'un mélange d'acide chlorhydrique fumant et d'acide nitrique sur l'indanthrène. Il est solide au chlore et s'emploie pour l'impression sur coton.

Mélanthrène. — Il se produit par une méthode semblable à celle qui donne naissance à l'indanthrène, en partant non de la mono, mais de la diaminoanthraquinone. La cuve de ce colorant réduit est brune et donne des nuances grises, ayant des propriétés semblables à celles de l'indanthrène S.

Fuscanthrène. — En appliquant la même réaction aux dérivés de l'action de la formaldéhyde sur certains diaminoanthraquinones, on obtient ce colorant brun rougeâtre, dont la cuve est brun jaunâtre.

Les deux derniers colorants de la série ont une constitution différente. Si l'on chauffe la β-aminoanthraquinone avec de la glycérine et SO^4H^2, la réaction ne se borne pas à la formation d'un noyau pyridique, comme pour le bleu d'alizarine, mais une seconde molécule de glycérine entre en réaction. Il se forme un nouveau noyau, dit benzanthrone et le nouveau corps est la benzanthronequinoléine (1).



(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1905, p. 113.

On obtient la benzanthrone elle-même en condensant l'anthraquinone ou l'anthranol avec SO^4H^2 et de la glycérine.

Cyananthrène. — C'est un colorant bleu obtenu par fusion de la benzanthronequinoléine avec la potasse.

Violanthrène. — Ce colorant provient de la fusion de la benzanthrone avec la potasse.

Toutes ces matières colorantes sont de véritables colorants pour cuves. Sous l'action combinée des alcalis caustiques et d'un réducteur, ils donnent des solutions dans lesquelles les fibres végétales peuvent être teintes, et le colorant est régénéré à l'état insoluble par exposition à l'air. Ces teintures sont très solides à la lumière, au lavage, aux alcalis, aux acides et aux opérations du finissage. Sur coton la solidité de ces colorants dépasse celle de tous les colorants organiques, à l'exception peut-être du rouge d'alizarine et du noir d'aniline. Même en nuances très pâles, la solidité à la lumière est très bonne, car elles sont à peine modifiées par une exposition de plusieurs mois. Le flavanthrène est un peu inférieur à cet égard aux autres colorants de la série : il devient un peu plus brun. Mais on peut augmenter notablement sa solidité par un savonnage bouillant ou mieux par le vaporisage.

La solidité au blanchissage ne laisse rien à désirer, en teinture ou en impression, et les colorants d'indanthrène sont parfaits pour les chemises, blouses, etc. Au savon bouillant, l'indanthrène S, le cyananthrène, etc., deviennent un peu plus rouges, mais la répétition des savonnages ne modifie plus la nuance.

La solidité à la sueur, au frottement, aux alcalis et aux acides est aussi très bonne.

Solidité au chlore. — L'indanthrène S vire au vert par l'action des hypochlorites, mais la couleur bleue revient dans une solution faible d'hydrosulfite. Les teintures et les impressions faites avec ce colorant deviennent beaucoup plus solides au chlore par un passage en soude caustique faible (1 gr. pour 10 lit. d'eau), et un vaporisage du tissu, ainsi imprégné de soude, de 2 heures à 6 ou 7 kil. : le vaporisage seul est avantageux. Après ce traitement, le chlore rend simplement un peu plus verdâtre la nuance, qui devient celle de l'indigo.

Les indanthrènes C et CD ne sont pas modifiés par les hypochlorites faibles, et le premier est fort employé pour la teinture des filés, entrant dans la composition de pièces à blanchir après tissage. Le cyananthrène et le violanthrène sont aussi solides au chlore. Le mélanthrène et le fuscanthrène deviennent plus rouges et reviennent par l'hydrosulfite.

Ces colorants sont attaqués par la soude caustique bouillante sous pression et le blanc se salit. On évite cet inconvénient en ajoutant un peu de bichromate à la soude : cette précaution n'est pas nécessaire si l'on opère en vases ouverts.

Méthodes d'application. — L'alcali employé pour la teinture est toujours la soude caustique et le réducteur, excepté pour une méthode spéciale de teinture en pièces, l'hydrosulfite de soude. La tempé-

rature du bain de teinture diffère avec les colorants. L'indanthrène S et le mélanthrène se teignent à 60° ; l'indanthrène C à 50° et le cyananthrène à 90°. La meilleure température pour le flavanthrène est 60°, mais on peut aussi le teindre à 50°, en mélange avec l'indanthrène C, ou à 90°, avec le cyananthrène. Le violanthrène trouvera probablement son principal emploi en combinaison avec l'indanthrène S, à 60°, mais on peut le teindre à 90°, température à laquelle il donne des nuances plus foncées, mais plus ternes. Le fuscanthrène, moins intéressant à teindre seul, pourra s'appliquer à 60° ou à 90°. En teignant au-dessous des températures indiquées, la dissolution du colorant est incomplète : si la différence est faible, le bain ne s'épuise pas et c'est là le seul inconvénient. Si la température est trop élevée, le colorant se décompose en partie.

Les conditions essentielles à remplir pour une bonne teinture, sont les suivantes :

1° Maintenir la température convenable ;

2° Manœuvrer suffisamment la marchandise pour obtenir une teinture égale :

3° Éviter une oxydation inutile, en exposant la marchandise à l'air pendant ou immédiatement après la teinture ;

4° Avoir une quantité d'alcali et d'hydrosulfite suffisante pour maintenir le colorant dissous ;

6° Employer un bon hydrosulfite.

L'hydrosulfite peut être préparé ainsi : 18 lit. bisulfite de soude à 34° B, sont étendus avec 4 lit. 1/2 d'eau froide. On y ajoute 1 kil. 800 de poudre de zinc, mis en pâte avec 2 lit. 1/4 d'eau. On remue continuellement jusqu'à ce que la réaction soit terminée, laisse reposer 1 heure et décante le liquide clair.

Si l'on emploie l'hydrosulfite en poudre, on le dissout simplement dans l'eau et y ajoute un peu de soude : on peut aussi verser la poudre dans le bain de teinture, excepté si on teint en appareils. 615 gr. de cette poudre ou 490 gr. de la poudre concentrée équivalent à 4 lit. 1/2 de l'hydrosulfite préparé comme plus haut.

Tous les colorants de la série peuvent être employés pour teindre le coton en bourre, les fils (écheveaux ou chaînes) et les pièces : pour la teinture des corps, canettes, etc., en appareils, seuls l'indanthrène et le flavanthrène conviennent.

Comme exemple, on décrira la teinture en nuance moyenne, au moyen de l'indanthrène S, sur fils de coton. L'eau de la cuve de teinture, de capacité connue, est chauffée à 60° et l'on ajoute alors de la soude à 30° B à raison de 2 lit. pour 100 d'eau et de l'hydrosulfite de soude liquide à raison de 1 lit. pour 100.

Si l'on emploie l'hydrosulfite en poudre, il est bon de l'ajouter avant la soude. On remue suffisamment, mais non d'une manière exagérée, pour éviter la réoxydation. La liqueur ne doit pas renfermer de cristaux cuivrés, qui sont un indice de l'insuffisance d'hydrosulfite. On en rajoutera donc, en chauffant à 60°-65°. Avant d'entrer les fils à teindre, on laisse la cuve reposer 5 minutes.

Tandis que la cuve d'indanthrène est bleuâtre, celle de flavanthrène est bleu violet, celles de méanthrène et de fuscanthrène brunes; le cyananthrène et le violanthrène donnent des cuves bleu foncé ou violet sombre. Pour les nuances pâles, à moins de 5 °/₀ de colorant, il est bon de faire la réduction dans un bain plus concentré. On remplit la cuve au tiers de son volume et on ajoute les divers ingrédients, comme précédemment : puis on achève de remplir la cuve avec de l'eau et on chauffe au degré voulu. Il est bon de commencer à teindre à 10° au-dessous de la température indiquée pour le colorant. Pour les teintures à 1 °/₀ de colorant, surtout sur fils mercerisés, on commencera même à froid.

La quantité d'hydrosulfite indiquée suffit pour les teintures à 15 °/₀ de colorant, à partir de 20 °/₀, on comptera 9 lit. d'hydrosulfite liquide pour 4 kil. 500 de colorant.

Les filés sont introduits dans la cuve sur des bâtons, l'ouvrier ayant des gants de caoutchouc, ou un second bâton pour lisser les écheveaux. Pendant les 15 premières minutes, il faut lisser continuellement; pendant le second quart d'heure, on laisse un certain intervalle entre les lissages. Généralement il suffit de 3/4 d'heure pour la teinture et pour les nuances claires et moyennes le bain s'épuise. On rince alors à l'abri de l'air. Si le bain ne doit pas reservir, on empile les écheveaux sur les bâtons, vide la cuve et la remplit d'eau froide, dans laquelle on plonge les écheveaux. Dans le cas contraire, on sort rapidement les écheveaux et les introduit dans une autre cuve renfermant de l'eau froide. Dans les deux cas, on ajoute à la première eau de lavage 1/4 de litre d'hydrosulfite liquide pour 450 lit. d'eau, puis on lave à l'eau pure, dans l'eau renfermant 1 lit. de SO^4H^2 à 66° B. pour 100 lit. d'eau et enfin dans l'eau pure. On savonne, de préférence au bouillon.

Si l'on a employé moins de 10 °/₀ de colorant, il n'y a pas avantage à se servir de vieux bains de teinture, qui sont épuisés. Dans le cas de nuances plus foncées, on les utilisera pour trois ou quatre teintures successives. Pour les nuances foncées, l'économie de colorant est considérable, car au lieu de 20 °/₀, on n'en prendra que 14 °/₀, et au lieu de 40 °/₀ seulement 24 °/₀. Il faut ajouter environ 1/4 de la quantité de soude primitive et 60 à 70 °/₀ de la quantité d'hydrosulfite.

En vieux bains, le mélanthrène tend à donner des nuances plus rouges, qu'on peut modifier en ajoutant un peu d'indanthrène.

Avec le cyananthrène, la température initiale doit être 60° ; on monte en 15 minutes à 90° et on continue à teindre 3/4 d'heure à 1 heure. Les quantités de soude et d'hydrosulfite sont beaucoup plus grandes que pour l'indanthrène : 22 lit. de soude à 30° et autant d'hydrosulfite pour 450 lit. de bain. Celui-ci doit être aussi concentré que possible. On doit teindre de la même manière le fuscanthrène. Les nuances avec le cyananthrène et le violanthrène paraissent beaucoup plus rouges, mouillées que sèches.

Pour les nuances composées, il faut associer les colorants qui se teignent à la même température. Pour teindre des bleus marine avec le cyananthrène et l'indanthrène, on commence par teindre le premier à 90° ; on enlève 1/3 du bain et le remplace par de l'eau froide. On porte la température à 60°, pour l'indanthrène, et ajoute 1 lit. d'hydrosulfite par 100 lit. de bain. Le flavanthrène se tiendra à 90° avec le cyananthrène et à 60° avec l'indanthrène. Les bleus marine foncés (bleu Jean) peuvent se teindre avec 35 °/₀ de cyananthrène B double, 10 °/₀ indanthrène S et 5 °/₀ flavanthrène G. En remplaçant le cyananthrène par le violanthrène, on obtient des nuances analogues en une seule opération à 60°.

D'autres combinaisons intéressantes sont les verts obtenus avec l'indanthrène et le flavanthrène et les kakis avec le flavanthrène et le fuscanthrène.

Pour les teintures avec l'indanthrène, il faut éviter les appareils en cuivre.

Si les teintures sont inégales, on passe dans un bain d'hydrosulfite et de soude, ou dans un bain renfermant seulement 1/2 lit. d'hydrosulfite pour 100 lit. d'eau. Si ce traitement ne réussit pas, on passe en hypochlorite faible, puis en hydrosulfite.

La teinture du coton en bourre se fait comme celle des fils. Pour les pièces, on se sert d'un jigger dont les rouleaux sont noyés. On ajoute d'abord la soude dans l'eau et passe les pièces 2 fois à la température voulue ; on introduit alors l'hydrosulfite et le colorant, remue 5 minutes et teint 3/4 d'heure à 1 heure.

Pour obtenir des nuances très foncées, après avoir teint comme précédemment, on vide le jigger, y introduit de la soude à 20° B., et passe les pièces 4 à 6 fois, en les exprimant légèrement. On vide la soude et réintroduit le bain de teinture ancien. On ajoute des quantités convenables de flavanthrène et d'hydrosulfite et on teint à 60° de 3/4 d'heure à 1 heure. On acide, savonne, etc. Le but de la première teinture est d'assurer un certain degré de pénétration à la couleur : le traitement subséquent fixe un quantité maxima de couleur à la surface. Pour un bleu marine foncé, il faut employer 30 % d'indanthrène S et 2,5 % de flavanthrène G et ce mode de teinture est spécifié pour le « bleu Jean », employé pour les collets des marins en Allemagne, à cause de son excellence solidité à la lumière, à l'eau de mer, au frottement, etc.

Les nuances très pâles avec l'indanthrène peuvent être faites au foulard avec les proportions de soude et d'hydrosulfite déjà indiquées : quand il faut donner plus de trois passages pour obtenir la nuance voulue, il faut avant chaque passage ajouter 1/3 de la quantité d'hydrosulfite primitive. Un procédé nouveau consiste à plaquer le tissu au rouleau avec une solution épaissie d'indanthrène et à développer la couleur par un passage au bain de soude et d'hydrosulfite.

On emploie au Japon une méthode spéciale de teinture en pièces. On teint les pièces sur cadre, et la réduction se fait avec le sulfate ferreux et le chlorure stanneux. On prépare la cuve avec 2 kil. 250 gr. d'indanthrène, 4 lit. 1/2 de soude à 30° B., 1350 gr. de sulfate ferreux et 280 gr. de sel d'étain : on met au volume de 11 lit. et en une 1/2 heure la cuve est prête. Le bain de teinture est composé avec cette cuve et de la soude caustique (3 lit. pour 45). On teint à 70°-80°, 10 à 20 minutes, et rince légèrement : les pièces sont alors détachées du cadre, acidées pour enlever le fer, et savonnées si l'on veut. Ce procédé est applicable surtout avec l'indanthrène S, et peut aller pour le flavanthrène et le violanthrène. Pour les nuances foncées, on donne plusieurs trempes, en lavant avant chacune d'elles.

Les couleurs d'indanthrène sont bonnes pour la teinture des chaînes à la continue, mais les rouleaux supérieurs doivent être noyés dans le bain. Il faut plus d'hydrosulfite que pour les écheveaux, comme pour la teinture des cops en appareil Obermaier, parce que le réducteur s'oxyde par suite du mouvement continu du bain.

Impression du coton. — Les seuls colorants à employer pour cet usage sont les indanthrènes S et CD, le flavanthrène R et le mélanthrène. On peut employer 3 ou 4 méthodes. Si l'on a un bon appareil de vaporisage, comme ceux qu'on emploie dans l'impression de l'indigo, on a recours au vaporisage, en opérant sur tissu huilé. La couleur d'impression renferme du sel d'étain, de la glycérine, un épaississant alcalin et la matière colorante : après la chambre chaude, on aère les pièces et les vaporise 4 à 7 minutes, dans l'appareil bien purgé d'air. Puis on lave, acide, lave et savonne.

Si l'on n'a pas de bon vaporisage à sa disposition, on imprime une couleur renfermant du sulfate ferreux, du sel d'étain, de l'acide tartrique, le colorant et de l'épaississant. Après séchage, on passe les pièces en soude caustique à 20° B., environ 30 secondes, à 70°-80°. Pour éviter les rapplicages, on ajoute à la soude un peu d'oxyde de manganèse, qui précipite l'excès de colorant. On passe alors, sans exprimer par un bain de soude caustique froid, exprime entre des rouleaux, lave bien, acide et savonne. Cette méthode est la seule qui permette d'imprimer l'indanthrène CD.

La troisième méthode consiste à imprimer l'indanthrène avec un épaississant alcalin et un hydrosulfite de soude formaldéhyde, comme la rongalite C.

On passe en vapeur exempte d'air, 3 à 5 minutes, lave et savonne. L'indigo par cette méthode peut être associé à l'indanthrène.

On peut aussi employer le procédé Schlieper, c'est-à-dire préparer le tissu en glucose et imprimer une couleur alcaline, comme pour l'indigo.

Les impressions avec l'indanthrène CD sont presque complètement solides au chlore : celles qui sont faites avec l'indanthrène S et le mélanthrène changent de nuance, mais celle-ci est ramenée par l'hydrosulfite. Les impressions à l'indanthrène S sont rendues plus solides par un vaporisage, de préférence après un passage en bain alcalin faible.

On ne peut ronger ces colorants, mais on peut produire une réserve en imprimant un mélange d'acide tartrique, de chlorate de soude et d'épaississant, séchant à 50-60° et surimprimant avec de l'indanthrène. Tigerstedt préconise comme réserve le nitrite de soude, mais Romann préfère l'acide tartrique et le chlorate. Il est arrivé aussi à de bons résultats avec le persulfate d'ammoniaque.

Au Japon, on applique une réserve composée de pâte de riz et d'un sel de cuivre. On peut aussi employer une réserve à la terre de pipe, au sulfate de cuivre, au nitrate et au sulfate de plomb. On teint 5 minutes par trempage.

L'indanthrène peut aussi être employé pour enlevage coloré, par exemple sur les couleurs basiques en fonds clair, ou sur rouge para et grenat naphtylamine : dans ce cas, à la soude de la couleur on ajoute de la rongalite.

Pour reconnaître les couleurs d'indanthrène sur la fibre, on a comme caractères leur résistance aux agents ordinaires, ammoniaque et acides étendus bouillants, leur insolubilité dans l'alcool. De plus, on traite l'échantillon par l'hydrochlorite de chaux à 2° B., additionné de 2 ou 3 gouttes d'acide acétique, et quand la nuance ne change plus, on le rince et le plonge dans l'hydrosulfite. Un autre essai consiste à employer l'acide nitrique concentré et, après avoir noté le changement de couleur, à ajouter une solution de sel d'étain et d'acide chlorhydrique. Dans les deux cas, on obtient des changements de couleur caractéristiques.

R.

BLANCHIMENT

SAVONS (Les) et les préparations grasses dans le blanchiment, par M. **FRANZ ERBAN** (*Zeits. Farben u. Textil-Ind.*, 1905, p. 501).

Bien que l'on connaisse depuis un siècle la propriété des savons, d'agir sur les fibres textiles pour les nettoyer, en les rendant plus brillantes et plus blanches, et qu'on l'applique dans le blanchissage domestique, il s'est passé bien du temps, avant qu'on les ait employés industriellement dans le blanchiment du coton. On a depuis longtemps introduit dans le blanchiment des pièces de coton, destinées à l'impression, une solution de colophane dans le sel de soude, c'est-à-dire un savon de résine, qu'on ajoute à la lessive de sel de soude qui suit la lessive de chaux : mais pour le blanchiment des filés on se contentait de les savonner encore une fois au bouillon, le blanchiment fini.

C'est seulement en 1890, qu'on connut le procédé de G. Hertel, employé en Italie surtout pour le blanchiment des filés destinés à la teinture. La marchandise était imprégnée d'huile pour rouge, séchée, bouillie avec une lessive de soude caustique 6 heures, en chaudière, sous une pression de 2 atmosphères, lavée, acidée, lavée, savonnée au bouillon et lavée à fond. Avec les cotons d'Amérique et de l'Inde, on obtenait ainsi un bon 3/4 de blanchiment, suffisant pour les nuances claires : avec les cotons Mako il fallait répéter une seconde fois toutes les opérations.

La caractéristique de ce procédé est la suppression du chlore : la marchandise ainsi traitée convenait spécialement pour la teinture en rouge turc.

Pour les sortes à blanchir légèrement, on chercha aussi à ajouter de l'huile pour rouge directement à la lessive, en poussant la durée de l'ébullition jusqu'à 10 heures environ. Comme on le voit, le procédé ressemble fort à celui du lessivage domestique, où un savonnage est suivi d'une ébullition avec une lessive alcaline. L'extension de ce procédé fut entravée par les frais élevés qu'il comporte en huile pour rouge et en savon, et les inconvénients qu'entraîne le lavage de la marchandise, imprégnée d'huile ou de savon, avec les eaux dures et calcaires. Aujourd'hui qu'on a le Savon Monopole de Stockhausen, ces difficultés sont faciles à surmonter.

A peu près à l'époque où fut publié le brevet de Hertel, différents blanchiments, travaillant avec le système Thies-Herzig, arrivèrent à de bons résultats, en ajoutant des savons d'huile de ricin à la lessive de soude caustique.

Pour enlever les taches d'huile minérale, que l'on devait toujours détacher à la main auparavant, pendant le blanchiment même, G. Saget proposait en 1901 (1) un procédé, qui constitue dans une certaine mesure une combinaison du procédé usuel de blanchiment avec la méthode de Hertel. On imprègne la marchandise avec 8 % d'huile pour rouge, à 50°C, sèche et vaporise 1 heure 1/2 à 1/2 atmosphère, nettoie à l'eau chaude et cuit en chaux à la manière ordinaire : puis on lave, acide, lave et cuit une deuxième fois avec du sel de soude et du savon de colophane. Après, on lave, chlore, lave, acide et lave.

Au lieu d'huiler au préalable, on peut, si les taches ne sont pas trop fortes, ajouter l'huile pour rouge aux lessives, soit à celle de chaux, soit à celle de sel de soude ; dans ce dernier cas, on supprime le savon de colophane. Si l'on travaille avec l'appareil Mather-Platt, où la marchandise est traitée par la vapeur et la soude caustique à 2°B., l'huile pour rouge doit être ajoutée à celle-ci. Saget fait remarquer expressément, que toutes les opérations du blanchiment restent les mêmes. L'addition de l'huile à la chaux paraît plus efficace, que son addition aux lessives de soude, ce qu'on pourrait peut-être expliquer par la formation d'un savon de chaux insoluble et celle d'alcali libre, qui agit plus énergiquement que la chaux. Mais on peut se demander si l'ébullition de la marchandise avec une émulsion de savons de chaux ne présente pas d'autres inconvénients. Il est intéressant à ce point de vue, de noter le jugement porté par Alb. Scheurer sur ce procédé. Il fait tout d'abord remarquer, que pour la marchandise fortement tachée, on n'obtient de bons résultats, qu'en huilant au préalable, séchant et vaporisant : l'addition d'huile à la lessive ne produit qu'un effet insuffisant.

L'action de l'huile pour rouge, du savon et du savon de résine a été étudiée dans plusieurs séries d'essais : l'huile pour rouge agit favorablement, mais est incapable néanmoins d'enlever les fortes taches. On conçoit que les tissus ainsi traités deviennent plus facilement blancs, car dans le procédé de Hertel, l'emploi d'huile pour rouge et une lessive bouillante, sans chlorage, donne un 3/4 de blanchiment.

Dans différents procédés de blanchiment au large on a obtenu aussi de bons effets, en ajoutant à la lessive, composée de soude caustique, de silicate de soude, etc., du savon et de l'huile pour rouge.

Dans un brevet anglais (n° 1623, 1893), on préconise un procédé universel de blanchiment pour 17 matières différentes, végétales ou animales ; après une ébullition sous pression, on passe dans un bain renfermant de l'huile pour rouge, du savon, de la glycérine, du glucose, etc., corps qui agissent comme réducteurs dans un bain de permanganate ultérieur, protègent la fibre contre l'attaque par l'acide hypermanganique et produisent sur elle un dépôt d'hydrate d'oxyde de manganèse, lequel est éliminé ensuite par un mélange de bisulfite et d'acide. Le procédé qui nécessite 12 opérations, en plus du lessivage, ne pouvait trouver d'emploi industriel.

A. Gagedois (E. P. 23100, D. R. P. 130437), pour remplacer le blanchiment sur pré, traite les fibres à blanchir sous pression et à haute température par des peroxydes alcalins et des terres alcalines, avec des sels de magnésie et d'alumine, des silicates solubles ou non, et des corps organiques, savon, gélatine, amidon, gommes, résines, etc. Ces corps doivent protéger la fibre, rendre la marchandise plus molle, etc. La présence de corps organiques, en présence d'alcalis forts, donne une action réductrice organique, qui doit détruire une grande partie des peroxydes. Les résines peuvent se transformer par oxydation en acides, comme l'acide protocatéchique et autres, tandis que les acides gras, en particulier ceux qui ne sont pas saturés, comme l'acide oléique, peuvent donner naissance à des acides comme l'acide oxystéarique. Les autres corps produiront des précipités, qui rempliront la fibre ou l'envelopperont, et empêcheront la lessive fraîche de la pénétrer, en même temps qu'ils s'opposeront à sa circulation. Ce procédé est inemployable dans les appareils à circulation.

L'addition de corps gras aux bains de chlorage a été brevetée par Bayle et Pontigia (D. R. P. n° 1958,

(1) Voy. *R. G. M. C.*, 1901, p. 43.

1877), qui recommandaient l'addition de corps épais, visqueux aux bains d'hypochlorite de soude ou d'alumine, et de solutions d'acides gras ou d'huiles de résine dans de l'essence de résine ou des huiles de goudron, et enfin de décoctions de graines de lin, de saponaire, etc. Tous ces corps doivent protéger la fibre contre l'action destructrive du chlore. Pour compléter le blanchiment, on ajoute du peroxyde de manganèse, mais on peut se demander le rôle qu'il peut jouer, car il n'agit comme oxydant qu'en milieu acide. Les corps qu'on incorpore au bain d'hypochlorite ne sont pas dissous, mais simplement en suspension, et les liqueurs, qui les renferment, ne sauraient être employées dans des appareils à circulation.

C. Theiss a essayé le procédé en grand. La marchandise était cuite 10 heures à l'ébullition, sous pression, dans une chaudière à circulation, et ainsi débarrassée des substances grasses, cireuses et résineuses. Elle était ensuite traitée par des bains de chlore, auxquels on ajoutait une décoction de graines de lin, ou une dissolution d'acides gras dans l'éther de pétrole. Suivant les indications des auteurs, on opéra à chaud et les résultats furent néanmoins bien inférieurs à ceux que donnent les bains de chlore ordinaires. Cela tient à ce que les cavités de la fibre se remplissent partiellement des corps étrangers introduits dans le bain de chlore, qui n'y pénètre plus que difficilement. En employant de la térébenthine pour dissoudre les acides gras, les résultats sont un peu meilleurs.

C'est seulement le nouveau procédé de blanchiment de Pick et Erban (1904) par l'emploi simultané d'hypochlorites alcalins et d'huile pour rouge ou de savon d'huile de ricin, qui a réellement ouvert une voie nouvelle.

Les bains, qui ne demandent qu'une addition relativement faible de corps gras, peuvent, en y rajoutant les quantités convenables de chlore et d'huile, être employés pendant tout un mois. Il n'est pas nécessaire d'acider après et l'on peut laver, en ajoutant à l'eau un peu d'un antichlore. Pour être sûr qu'il ne se forme pas d'oxycellulose dans ce blanchiment énergique, et qu'il ne reste pas de corps gras dans la marchandise, du tissu écru fût blanchi dans un mélange d'hypochlorite de soude et de savon d'huile de ricin, lavé et séché. Une autre partie de tissu, traité de même, fut soumis en plus pendant 3 heures à l'action d'un bain de blanchiment frais et lavé. Les deux échantillons furent passés en tannin, puis en émétique et teints en bleu méthylène, avec des coupons qui avaient été blanchis par le procédé Theiss-Herzig. Le blanc des deux échantillons ne le cédait en rien à celui des coupons, ce qui montre qu'il ne s'était pas plus formé d'oxycellulose dans un cas que dans l'autre.

Des essais analogues furent faits en mordançant en alumine et teignant en alizarine : le blanc était pur, ce qui montre l'absence d'huile et de savons de chaux.

Relativement à l'attaque de la fibre, des essais de résistance à la rupture ont donné (moyenne de 30 essais) avec le fil écru, 80 comme chiffre minimum et 270 comme chiffre maximum, pour 90 et 260 avec le fil blanchi.

Tandis que dans le blanchiment avec une lessive alcaline celle-ci se colore en brun foncé, la solution d'hypochlorite de soude et d'huile reste incolore : les impuretés venant de la fibre sont oxydées et ramenées à l'état de corps incolores et solubles. Les produits ultimes devraient être de l'acide oxalique et de l'acide carbonique ; en chauffant un bain ayant servi à diverses reprises, on constate en effet un abondant dégagement d'acide carbonique.

On perçoit d'après cela qu'il faille pour une oxydation aussi profonde, une consommation de chlore plus grande que lorsque la marchandise a subi un lessivage alcalin. On peut aller plus loin et introduire dans le bain des filés ou des pièces encollées, qui renferment encore le parement. L'amidon est oxydé, sans que le blanchiment soit inférieur, mais la quantité de chlore employée augmente.

Le coton Mako demande un peu plus de chlore et une durée de traitement une fois et demie à deux fois plus grande que le coton d'Amérique.

Si l'on compare les effets du procédé Pick et Erban avec ceux du procédé de Bayle et Pontiggia, on voit l'importance que présente la forme sous laquelle l'huile est employée. Dans le second cas, l'huile est à l'état d'émulsion, tandis que dans le premier, elle est à l'état de dissolution.

L'huile pour rouge, comme les autres savons usuels d'huile de ricin, donne des précipités insolubles avec les sels de chaux : il faut donc pour la préparation du bain de chlore et pour le premier lavage, employer de l'eau exempte de chaux, ce qui dans la pratique présente souvent des difficultés, car l'eau de condensation renferme fréquemment un peu de rouille et est trop chaude. En employant le savon monopole de Stochausen, on peut obvier à cet inconvénient, car ce savon ne donne pas de précipités, mais un léger trouble, qui passe à travers le filtre et la masse des filés.

Pour le blanchiment du coton brut et des rubans de cardes, le procédé Pick et Erban donne de bons résultats, parce qu'on opère à froid, ce qui est nécessaire pour que le coton se file bien. Comme le bain mouille bien le coton, on peut travailler dans des récipients ouverts.

Dans le blanchiment des cops, bobines et chaînes en appareils mécaniques, le procédé présente le grand avantage de ne pas donner naissance à des taches. La suppression de l'acidage prévient le danger que peuvent présenter au séchage des traces d'acide. Enfin, au point de vue de la durée, le blanchiment se fait en 1 heure 1/2 à 2 heures.

Pour le blanchiment des écheveaux, le procédé pourrait paraître trop cher, surtout pour des tissus ordinaires. Mais pour des tissus fins ou des filés mercerisés, qui ne doivent pas subir trop d'opérations, à cause du feutrage, il présente de l'intérêt. La même remarque s'applique aux dentelles et autres tissus délicats.

Pour le blanchiment des pièces, le procédé n'est pas, à cause de son prix, applicable aux tissus ordinaires : mais il s'appliquera très bien aux tissus lourds, et à la marchandise à dessins, en opérant au large.

Comme le bain d'hypochlorite de soude et d'huile agit d'une façon relativement modérée sur les fils teints, le procédé présente un grand intérêt pour les tissus en couleurs.

R.

BLANCHIMENT du jonc d'Espagne, par M. **JENCKEL** (*Farber Zeitung*, 1905, p. 193).

Le jonc pour chaises ou jonc d'Espagne vient des Indes orientales, et est exporté par Singapour. A l'état naturel, il est recouvert d'une enveloppe corticale, qu'avant l'exportation on élimine en grande partie, en l'immergeant dans l'eau, où elle se ramollit.

Les joncs sont classés d'après leur souplesse, leur

épaisseur et leur coloration. Les uns ont un toucher résineux, les autres, au contraire, ont une surface bien unie : les deux sortes sont plus ou moins recouvertes d'une pellicule semblable au verre, provenant de la présence de la silice.

Le jonc à tresser sert surtout pour les chaises : il doit être aussi souple, et se teindre aussi bien et aussi également que possible. La souplesse s'accroît beaucoup par l'élimination de la silice. Avant de procéder à cette opération, on blanchit le jonc avec une solution de chlorure de chaux pendant une journée, sèche et soufre, ou bien simplement soufre.

On dissout 200 kil. de chlorure de chaux dont 25 mèt. cubes d'eau ; 50 c.c. de cette solution correspondent à 40 c.c. d'hyposulfite normal 1/10. Pour 5000 kil. de marchandise, il faut employer environ 50 kil. de chlorure de chaux de bonne qualité. L'enlèvement de la silice, en augmentant dans le jonc la faculté de se blanchir, triple ou quadruple la quantité de chlorure de chaux à employer.

L'élimination de la silice, à cause de la nécessité de classer la marchandise d'après sa coloration, ne peut se faire qu'avant d'avoir écorcé le jonc : on fait bouillir avec du carbonate de soude, ou traite à froid par l'acide fluorhydrique étendu. Avec la première méthode, le jonc s'imprègne tellement de lessive, que le transport et le séchage en deviennent fort difficiles : de plus, au point de vue du blanchiment, les résultats sont peu brillants. Les quatre fabriques de joncs pour chaises, qui fonctionnent en Allemagne, travaillent exclusivement avec l'acide fluorhydrique. Les sortes de joncs à toucher résineux ne se prêtent pas à l'emploi de ce procédé.

Le jonc est frotté avec du sable, ce qui enlève les restes d'écorce et les particules fibreuses, qui empêcheraient l'action de l'acide. Le jonc est alors classé en dur et en mou : celui qui se casse facilement est mis de côté et se vend comme jonc pour corbeilles, celui qui est fort sert seul pour la fabrication du jonc à tresser.

Les paquets de joncs, par parties de 5000 kil. sont comprimés au-dessous du niveau d'une solution d'acide fluorhydrique à 1-2 %. Au bout de 2 ou 3 heures, on cesse la pression et on essaie à différentes places en grattant la surface du jonc avec un couteau, l'état de ramollissement de la couche de silice. La présence simultanée de diverses sortes de joncs nécessite cet essai pour chaque sorte. Même si l'essai est satisfaisant, la marchandise est encore enfoncée et pressée dans le bain acide, de manière à renouveler les contacts. Dans le même but, il est bon de faire les paquets de jonc aussi lâches que possible. Le bain, nourri pour chaque nouvelle charge, peut servir 5 fois, et est épuisé avec du jonc fortement coloré. Il est à remarquer que les parties foncées, quand on passe d'un bain vieux, où la couche de silice est restée dure, à un bain neuf, abandonnent à celui-ci leur silice.

Après le traitement à l'acide fluorhydrique, on met les joncs pendant une nuit dans une solution de carbonate de soude.

De là, ils vont au blanchiment au chlore. Le chorure de chaux ou l'hypochlorite de soude seuls blanchiraient insuffisamment : comme pour la soie et la laine, ils doivent être fortement alcalins. Il faut prendre garde de ne pas dépasser la mesure dans cette opération, ce qui se traduit par une nuance terreuse, grise, au lieu de la nuance normale crème vif, ou ivoire.

L'hypochlorite, obtenu électrolytiquement du sel marin, donne avec le carbonate de soude une nuance un peu verdâtre, comparée à celle qu'on obtient avec un mélange de chlorure de chaux et de carbonate de soude. Dans ce dernier cas, le précipité calcaire entraîne probablement les substances extractives du jonc. La partie intérieure de la tige ne subit pas l'action du blanchiement.

Le bain de chlorure de chaux et de carbonate de soude est monté de façon que 50 c.c. correspondent à 50-75 c.c. d'hyposulfite normal %. L'alcalinité était environ de 1/10 de la soude normale.

Comme le jonc devient plus uni et le transport plus difficile, quand l'alcalinité augmente, il faut employer du bicarbonate pour accroître celle-ci. Plus la température du bain de blanchiment est élevée, et plus faible doit être la force du bain, mesurée par son alcalinité et la teneur en chlore actif. Une différence de 3°, de 18° à 15° par exemple, demande qu'on réduise l'action du bain de 5 à 6 heures. Pour diminuer la perte de chlore actif, il faut tenir la température du bain aussi basse que possible, et s'opposer à l'accumulation du bicarbonate, qui peut provenir de l'emploi de bains plusieurs fois nourris, par l'addition de chaux éteinte.

Après avoir employé six jours le bain de blanchiment, on doit l'épuiser, en préparant de l'hypochlorite avec le carbonate de soude qu'il renferme, et en s'en servant pour blanchir des joncs, qui n'ont pas été traités par l'acide fluorhydrique. Après que la marchandise a passé 3 heures dans ce bain, on l'introduit dans un bain de blanchiment normal. La durée du blanchiment reste la même, que quand on part d'un bain normal frais. Pour calculer la durée du blanchiment, il n'y a pas à tenir compte du minimum d'alcalinité initial.

Le blanchiment à l'hypochlorite est mené de la manière suivante, en tenant compte des prescriptions déjà indiquées. Après le contact de 3 heures avec le bain de blanchiment, les joncs sont retirés, le bain est remué, et l'on détermine la teneur en chlore actif, l'alcalinité et la température. On sait ainsi le temps que les joncs doivent passer encore dans le bain, et les additions à faire en carbonate de soude, ou en chlorure de chaux et carbonate de soude, ou en chlorure de chaux. On laisse encore les joncs reposer dans le bain de 3 à 5 heures. Il est bon de les paqueter à nouveau, pour avoir un blanchiment plus égal.

Les joncs retirés du bain sont lavés légèrement et suspendus pour être séchés à l'air libre. Si la nuance est trop terne, trop crayeuse, la marchandise encore humide est séchée au séchoir à 40° : elle prend alors généralement le ton jaunâtre désiré, qu'un soufrage d'une nuit accentue encore. Si après le séchage à l'air la nuance du jonc est trop orange, on le soufre pendant une nuit, quand il est sec seulement à la surface. Le résultat est d'éclaircir la nuance, et de l'amener au ton désiré. Après séchage, on soufre encore une fois. Il suffit de prendre 10 kil. de soufre pour 5000 kil. de joncs.

On classe ensuite les joncs d'après leur nuance. Un blanchiment ultérieur ne servirait qu'à donner une nuance grisâtre.

R.

CHLORE ÉLECTROLYTIQUE (Le) pour le blanchiment, par M. **S. DUCKWORTH** (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1905, p. 1157).

L'appareil Haas-Oettel, que l'auteur a particulièrement en vue, se compose d'un électrolyseur, fait

avec une composition d'asphalte, et placé dans une cuve étanche bien isolée, pour éviter toute perte de courant. Les électrodes sont du système dit à double pôle, c'est-à-dire avec un pôle à chaque extrémité de l'appareil, et un certain nombre d'électrodes intermédiaires, sans contact l'une avec l'autre, ou avec le courant, à moins que celui-ci ne passe à travers la solution. Les électrodes extrêmes, ou polaires sont en charbon, épais de $0^m,018$; verticales, elles descendent jusqu'au fond de la cuve. Les électrodes intermédiaires sont des plaques de charbon, d'une épaisseur de $0^m,009$ environ, adaptées au travers de l'appareil dans des coulisses, et le partageant en de nombreux compartiments. Ces électrodes intermédiaires ne vont pas jusqu'au fond de la cuve : elles reposent sur une plaque non conductrice, de même épaisseur et portent une autre plaque semblable, qui émerge au-dessus de la surface du liquide.

De cette façon, chaque compartiment constitue un espace non conducteur, dans lequel se déposent les impuretés, charriées par la liqueur, sans produire de court-circuit ou de perte d'énergie électrique.

Les électrodes sont recouvertes d'une couche de liquide, et les bulles de chlore abandonnent les électrodes, traversent cette couche de liquide et sont absorbées par lui, de sorte qu'on ne sent pas trace de chlore dans l'atelier. Les compartiments séparés ne communiquent pas ensemble, mais chacun d'eux a en haut et en bas une petite ouverture qui le met en communication avec la solution de sel de la cuve. Celle-ci est remplie de la solution de sel jusqu'au niveau de l'ouverture supérieure des compartiments. La solution coulant à travers les ouvertures, remplit chaque compartiment au même niveau. Quand le circuit est fermé, il se produit un fort dégagement d'hydrogène, qui entraîne le liquide vers le haut, et détermine la formation d'une couche de liquide de 12 à 25 millim. au-dessus de celui de la cuve, en dehors de l'électrolyseur. Le liquide sort du compartiment par l'ouverture et se répand dans la cuve, et une quantité correspondante est attirée à sa place dans le fond du compartiment. Le dégagement de gaz produit donc une circulation continue.

L'opération est conduite ainsi : On remplit la cuve de la solution de sel jusqu'à un niveau convenable, et on fait passer le courant. Le dégagement d'hydrogène commence immédiatement et la circulation du liquide se fait automatiquement. Un thermomètre est placé dans un des compartiments : il ne doit pas marquer plus de 28° C. La température est régularisée par des tuyaux en plomb placés à chaque extrémité de l'appareil, dans lesquels passe une partie de l'approvisionnement d'eau de l'usine. On peut renverser le courant dans l'appareil, ce qui permet de nettoyer les plaques de charbon du léger dépôt de sels de chaux et de magnésie, qui s'est formé sur elles. Un bouchon fusible se trouve près de la machine, sur le trajet du courant, de manière que si, accidentellement, la circulation cesse de se faire dans l'appareil, ce soit sans dommage.

La conduite de l'appareil est des plus simples, et ne demande qu'un simple ouvrier. Il suffit de faire attention au moment du remplissage et au vidage, de surveiller la température, et de faire toutes les heures une analyse.

Le courant employé est un courant continu de 110 volts, comme on l'emploie pour l'éclairage électrique. On n'a pas besoin d'appareil électrique spécial, mais il est bon d'avoir un voltamètre et un ampèremètre, placés en un point convenable, pour connaître exactement l'allure du courant.

L'appareil, qui fonctionne à la Cocheco Manufacturing C°, est renfermé dans une cuve de $1^m,12$ de large, $0^m,75$ de long, et $0^m,88$ de haut, mesures prises extérieurement. Il produit en 5 h. 1/2 570 litres d'hypochlorite de soude renfermant 14,4 gr. de chlore par litre, ou en tout 6,86 kil. de chlore.

D'après l'auteur, 3 parties de chlore électrolytique, c'est-à-dire provenant de l'hypochlorite de soude, équivalent à 4 parties de chlore du chlorure de chaux. Le blanc obtenu est plus beau et plus stable : la marchandise ne contenant pas de sels de chaux est dans de meilleures conditions pour la teinture et l'impression. Elle n'a besoin que d'un faible acidage, souvent seulement d'un lavage. Pour le blanchiment du lin, le chlore électrolytique est aussi préférable, et donne un blanc comparable à celui du blanchiment sur pré.

R.

TEINTURE

NOIRS AU CAMPÊCHE (Solidité des différents) (*Oesterr. Wollen u. Leinen Ind.*, 1905, p. 1410).

Malgré la guerre faite au campêche par les couleurs du goudron, ce colorant a conservé une réelle importance pour certains articles de la teinture de la laine. Il sert comme couleur de nuançage et de couverture dans la teinture en pièces, surtout pour les nuances foncées, et s'emploie sous la forme commode d'extrait : il sert aussi pour obtenir sur peignés et sur cardés un noir pour mélanges gris clairs ou moyens, ou bien pour des mélanges semblables, pour lesquels on veut éviter la solidité au potting imparfaite de la plupart des noirs artificiels.

Le noir au campêche, bien teint, possède un beau reflet violet, difficile à imiter avec les colorants artificiels, et est demandé surtout pour les peignés : le fabricant doit passer par les exigences du consommateur, qui est toujours à même, par un essai à l'acide, de vérifier s'il a affaire à un noir campêche.

Mais le noir campêche, s'il a pour lui l'avantage de la nuance, présente l'inconvénient d'être peu solide à la lumière et au porter. A la lumière et à l'air, il devient plus rapidement et plus facilement vert que ses concurrents artificiels, et c'est ce défaut qui joint à son peu de solidité aux acides, c'est-à-dire au carbonisage, l'ont mis en degré d'infériorité, sans compter qu'il est d'un prix plus élevé.

Il est vrai que le degré de solidité du noir campêche à l'air et à la lumière dépend beaucoup du procédé de teinture. Jadis, quand on employait exclusivement le noir au fer, les plaintes à propos du verdissage étaient plus rares qu'aujourd'hui. On employait 2 parties de sulfate de fer, pour 1 partie de sulfate de cuivre, ou bien le sulfate de Salzburg, mélange naturel des deux sulfates, avec de l'acide tartrique, de l'acide oxalique et un peu de campêche : la marchandise passée dans ce bain au bouillon, était teinte ensuite sur bain frais de campêche.

L'introduction des sels de chrome dans la teinture de la laine a donné naissance au noir de campêche au chrome, et de cette époque les réclamations pour le verdissage se sont faites plus fréquentes. On a reconnu que le noir au chrome est plus sensible à la lumière et plus verdissable que le noir au fer, tandis qu'il surpasse celui-ci comme solidité au foulon. Enfin le noir au chrome se file mieux, mais se foule moins bien que le noir au fer.

Le verdissage du noir au chrome simple provient d'une réduction incomplète de l'acide chromique pendant le mordançage : de l'acide chromique libre reste sur la fibre. Il faut donc arriver à transformer celui-ci complètement en oxyde de chrome, qui seul donne une belle laque avec le campêche. Pour cela on ajoute au bain de mordançage de l'acide sulfurique, de l'acide tartrique ou de l'acide lactique. Souvent on emploie aussi l'hyposulfite de soude, mais les noirs à l'acide tartrique sont les plus beaux et laissent la marchandise plus douce au toucher. La réduction de l'acide chromique peut se faire dans un bain à part, et l'on voit très bien la couleur de la laine passer du jaune au vert.

Pour le noir au fer, il existe deux procédés. On teint en un seul bain avec du campêche, du bois jaune, du sulfate de fer, du sulfate de cuivre et de l'acide oxalique, ou bien on mordance avec du sulfate de fer, du sulfate de cuivre et du tartre, et l'on teint ensuite avec du campêche, du bois jaune et du sulfate de cuivre. Les deux procédés donnent un noir solide à la lumière, moins verdissable, mais moins solide au foulon que le noir au chrome.

Outre les noirs au fer et au chrome, on emploie aussi dans certains cas un noir au chrome et au cuivre. On fait bouillir avec 2,5 % de bichromate de potasse, 2 % de sulfate de cuivre et 0,5 % d'acide sulfurique ou 2 % d'acide lactique, puis on passe à froid en hyposulfite de soude, pour transformer l'acide chromique en oxyde de chrome, et teint sur bain frais avec campêche et bois jaune. Si l'on veut accroître la solidité à la lumière déjà bonne, on fait bouillir dans le bain de teinture épuisé, auquel on a ajouté 2 % de sulfate de fer, pendant 1/2 heure. La nuance du noir devient encore plus pleine. Ce noir solide à la lumière et peu verdissable, a beaucoup de fleur et une solidité parfaite au foulon.

En ce qui concerne la solidité au *potting*, il convient de dire que le noir au chrome simple, comme le noir par réduction de l'acide chromique et le noir au chrome et au cuivre, quand ils sont bien teints, ne déchargent pas, si on les traite par l'eau bouillante, au décatissage humide, ni au décatissage mixte, surtout si on leur a donné après la teinture un traitement supplémentaire au sulfate de fer ou de cuivre. La solidité au potting des noirs au fer, en un ou deux bains, est moindre.

Tous les noirs au campêche, bien teints, résistent également bien au décatissage à sec. L'inconvénient de décharger et de verdir à l'envers s'observe surtout avec les noirs au fer, surtout avec ceux en un bain.

La nuance et la tendance au verdissage sont aussi influencées par la forme sous laquelle on emploie le campêche. Si l'on se sert de bois de campêche en copeaux, il faut lui faire subir une fermentation préalable. On humecte les copeaux, les met en tas et les laisse ainsi quelques jours. Ce traitement augmente le rendement du colorant et agit aussi sur la nuance.

R.

PEAUX POUR TAPIS Préparation et teinture des, par M. **J.-F. LAMB** (*Journ. Soc. of Dyers and Colourists*, 1905, p. 322).

La teinture et l'apprêt des peaux de mouton pour tapis constituent une importante industrie. Les peaux doivent être de belle taille et leur laine doit être longue, avec une tendance naturelle à boucler. Les peaux de mouton de Lincoln et de Leicester sont particulièrement recommandables : on importe aussi en Angleterre des peaux du sud de l'Amérique, de la Nouvelle-Zélande, du Cap et de l'Australie.

Préparation des peaux. — On fait d'abord un triage des peaux d'après leur taille, la longueur de la laine, etc. Celles qui ont des taches de couleur ou de goudron sont traitées à part par la térébenthine ou le naphte de pétrole. Les peaux fraiches doivent être préférées et on doit écarter les peaux vieilles, dont la laine tend à se détacher.

Trempage et Lavage. — On enlève la tête, la queue et les pattes, la chair, la graisse, etc. On lave alors bien les peaux à l'eau courante pour enlever le sang et les saletés. Par les temps chauds et lourds, comme la putréfaction est possible, on ajoute à l'eau un peu d'un antiseptique, phénol ou acide formique. Après lavage, on laisse égoutter les peaux et on enlève à la machine les épines, brindilles ou autres corps retenus par la laine.

Le procédé de Pullmann est avantageux pour les peaux qui renferment naturellement beaucoup de graisse et pour celles qui demandent à rester très souples, comme les peaux d'agneau pour fourrures. Il consiste à imprégner la peau du côté chair avec une solution de soude caustique, puis avec une solution de chlorure de calcium, pour produire dans les fibres un dépôt de chaux caustique.

Nettoyage. — Les peaux restent étendues un certain temps, le côté chair en haut, sur une table, et sont traitées à la main avec une solution concentrée de savon, auquel on ajoute parfois un peu de carbonate de soude ou de carbonate d'ammoniaque. On fait bien pénétrer la liqueur dans les peaux en les triturant à la main, puis on les retourne pour traiter de même la laine. Les peaux sont alors mises dans une cuve, recouvertes avec le bain qui a servi à les nettoyer, rincées à l'eau tiède, et repassent par le même traitement, si c'est nécessaire, jusqu'à ce que la laine soit bien nettoyée. On lave alors pour éliminer tout le savon et l'on exprime entre des rouleaux de bois.

Une autre méthode consiste à employer une solution concentrée de savon de benzine à 10 % environ, préparée en ajoutant de la benzine de pétrole au savon. Après avoir été exprimées, les peaux passent à l'essoreuse pour enlever le plus d'eau possible et sont prêtes pour le tannage.

Cette opération se fait en appliquant sur le côté chair des peaux un mélange de 2 parties de sulfate d'alumine ou de 3 parties d'alun de potasse et de 2 parties de sel marin, jusqu'à ce que la peau soit devenue relativement sèche. Les peaux, empilées chair contre chair, restent ainsi une nuit. Le matin, on applique à nouveau le même mélange que la veille.

Un autre procédé consiste à recouvrir le côté chair d'une solution tiède d'alun et de sel (50 gr. alun et 150 grammes sel par litre) et à répéter l'opération jusqu'à ce que la peau soit tannée.

L'emploi d'une solution de sulfate basique d'alumine est préférable à celui du sulfate ordinaire : à cet effet on ajoute 2 parties de carbonate de soude à 10 parties de sulfate d'alumine. Pendant l'opération du tannage, les peaux doivent être fixées ou clouées, à l'état tendu, sur des cadres en bois.

En lavant suffisamment, on peut enlever tout l'alun à la peau. Pour obvier à cet inconvénient, on introduit du côté chair une solution de savon, d'alginate de soude, ou de stéarine, qui produisent des composés insolubles avec l'alumine et rendent le tannage stable.

On passe ensuite à l'opération du blanchiment, nécessaire pour les nuances claires et moyennes. La méthode la plus employée est le soufrage, qui se pratique comme pour les laines, soit dans une chambre à soufrer, soit avec une solution d'acide sulfureux : le blanc n'est pas permanent.

Le meilleur procédé est celui à l'eau oxygénée, plus cher que le précédent, mais qui donne un blanc stable. On procède de la façon suivante : une cuve en bois de 450 litres est remplie d'acide sulfurique à 1 °/₀, auquel on ajoute en remuant bien 3 kilogrammes de peroxyde de sodium. La liqueur doit être neutre au tournesol, ce à quoi on arrive par des additions de Na^2O^2 ou de So^4H^2. On ajoute alors 1 kil. 800 de silicate de soude. Les peaux restent dans ce bain environ 1 heure et sont passées ensuite en acide sulfurique au millième.

On peut aussi blanchir au permanganate, bien que ce procédé ne soit pas aussi exempt de dangers pour la laine que celui à l'eau oxygénée. Les peaux sont mises dans une solution de permanganate à 1/2 °/₀, chair contre chair, et y restent jusqu'à ce que la laine soit bien brune. On les sort, les fait égoutter et les passe dans une solution d'acide sulfureux, jusqu'à ce que la laine soit blanche. Il est préférable d'agir rapidement pour ces deux opérations, en se servant de solutions concentrées des réactifs. On rince enfin dans de l'acide sulfurique faible et lave à l'eau tiède.

Teinture des peaux. — Après le blanchiment, les peaux sont chlorées ou préparées pour la teinture, en les immergeant dans une solution froide de chlorure de chaux à 5 grammes par litre d'eau. Elles y restent la nuit et, le matin, sont mises dans un bain d'acide sulfurique. Ce chlorage a pour but de rendre la laine plus apte à se teindre.

Si l'on teint en couleurs basiques, on laisse de côté l'acidage après le chlorage ; l'acide sulfureux provenant du soufrage sera transformé en acide sulfurique par le chlorure de chaux.

L'alun provenant du tannage ne permet pas de dépasser la température de 40° sans dommage pour le cuir. Autrefois on introduisait les cuirs dans le bassin de teinture, chauffé un peu au-dessous de l'ébullition : il arrivait que la laine était mal teinte, le poil restant blanc à sa racine, ou bien que le liquide bouillant pénétrait le cuir et le détériorait. Pour être sûr que les racines des poils étaient teintes, il fallait faire pénétrer le bain dans la laine au moyen de brosses.

Le procédé, généralement employé et qui donne de bons résultats, consiste à introduire les peaux dans le bain de teinture à 40°-45° C. On emploie généralement les colorants basiques, mais ils ont le défaut de décharger au frottement et de teindre plus foncées les pointes des poils. On peut diminuer ce dernier en ajoutant un peu d'acide acétique et de sulfate de soude au bain, et éviter le premier en passant la marchandise bien lavée dans un bain de matière tannante, sumac, extraits de châtaignier ou de quebracho.

On peut aussi donner un pied de bois de teinture, suivi d'un passage en mordant métallique, et teindre ensuite avec un colorant basique.

Un bon brun jaunâtre, bien égal, s'obtient avec 55 gr. de l'une des matières tannantes mentionnées pour une paire de peaux ; celles-ci sont plongées 1/2 heure dans ce bain, égouttees et plongées dans un bain renfermant 28 grammes d'oxalate de titane et de potasse. On teint avec 28 grammes d'un colorant basique, 14 gr. d'acide acétique et 110 gr. de sulfate de soude.

Vert jaunâtre : 1 bleu du vert méthylène, 2 à 3 auramine.

Vert brillant : 1 vert méthylène, 15 auramine.

Vert sauge : 1 vert méthylène, 0,25 chrysoïdine.

Vert foncé : 5 vert méthylène, 5 chrysoïdine, 15 auramine.

Or : 1 auramine, 0,1 brun Bismarck.

Brun : 1 brun Bismarck, 1 auramine, 0,5 vert méthylène.

Bleu foncé : teindre en noir, puis en bleu méthylène.

Cramoisi : 1 safranine, 0,25 auramine.

Rouge : rouge russe, seul ou avec chrysoïdine.

Après teinture, on lave bien, égoutte, essore, retanne si c'est nécessaire et sèche.

Teinture avec les colorants acides. — On emploie une quantité d'acide sulfurique égale à la moitié du poids du colorant, et en sulfate de soude 4 fois ce dernier. L'acide formique est recommandable pour ce genre de teintures. On emploie de 28 à 56 grammes de colorant par paires de peaux.

Rouge : 14 grammes rouge solide et 14 azofuchsine.

Mordoré : 6 brun acide, 1 noir naphtylamine.

Or : 8 jaune d'or G, 3 jaune de quinoléine.

Vert sauge : 8 vert naphtol, 12 jaune de quinoléine, 1 brun acide : passer après teinture au sulfate de cuivre.

Bleu électrique : par paire de peaux, 14 gr. bleu alcalin et 28 gr. carbonate de soude. Teindre 1/2 heure et développer la couleur dans l'acide sulfurique faible. En chauffant ce dernier, la nuance est plus rougeâtre.

Gris d'argent : parties égales de gris d'argent N et d'acide acétique.

Brun rouge : 12 brun acide, 3 vert naphtol, 2 vert acide. Passer en sulfate de cuivre.

L'acide picrique permet d'obtenir de nombreuses nuances, jaunes et verts brillants, écarlates, jaunes d'or, etc., par des mélanges convenables.

Après teinture de 1 heure, les peaux sont bien lavées, égouttées, essorées et retannées à l'alun et au sel, si nécessaire. Pour donner du brillant, on passe à chaud en alginate de soude ou en savon. Le premier est préférable : on le prépare en dissolvant au bouillon, dans le moins d'eau possible, 2 kil. 700 d'algine, et en y ajoutant 5 kil. 400 d'huile de ricin, de pieds de bœuf ou d'olives, et laissant bouillir 1/4 d'heure. On étend à 13 litres avec de l'eau bouillante. C'est la liqueur-mère grasse La préparation de savon et d'huile se fait de la même manière avec 1 kil. 350 savon, 4 kil. 050 huile, et l'on met à 13 lit. 5. Le bain pour les peaux se prépare ainsi : on met 45 lit. d'eau à 60° C. dans une cuve en bois et on y verse 1/16 de litre ou moins, de la liqueur-mère par deux peaux : celles-ci sont passées chair contre chair et on ajoute encore 1/2 lit. d'émulsion pour chaque paire de peaux.

Noirs : Il n'est pas nécessaire de blanchir, mais il est bon de chlorer. Les couleurs d'aniline n'ont pas jusqu'à ce jour donné de bons noirs. Les deux procédés employés sont les suivants :

Procédé en un bain. — On dissout dans 1800 lit. d'eau 45 kil. d'extrait de campêche, 8 kil. de fustet, 4 kil. 500 d'acétate de cuivre : ces quantités sont suffisantes pour 5 douzaines de peaux. On chauffe à 40° C. et introduit les peaux dans le bain, où elles restent 3 à 4 heures ; on ajoute 13 lit. 5 d'acétate

de fer et on laisse les peaux dans le bain, jusqu'à obtention du noir, soit 30 à 40 heures. L'acétate de cuivre rend le noir plus solide à la lumière.

Une méthode, dite continue, consiste à mettre les peaux dans une solution étendue de campêche, fustet, acétate de cuivre et liqueur de fer, puis dans une solution plus concentrée, et ainsi de suite 6 à 8 fois, en augmentant toujours la concentration du bain. Après le passage dans la dernière cuve, les peaux sont exposées à l'air une nuit, pour oxyder le noir.

Procédé en 2 bains. — Les peaux sont mises, pendant 4 à 5 heures, dans un bain d'extraits de campêche et de fustet (22 kil. 500 campêche, et 5 kil. 400 fustet pour 2250 litres) et passent de là dans une solution de 4 kil. 500 bichromate de potasse. Si le noir n'est pas suffisamment intense, les peaux retournent dans le premier bain, que l'on a renforcé entre temps : on finit par un passage dans le second bain.

On peut aussi employer les bains simples suivants :

1° 90 kil. extrait de campêche, 1 kil. 350 bichromate de potasse, 1 lit. 350 c. c. acide lactique, 1 350 lit. d'eau.

2° 15 parties extrait de campêche, 10 extrait de sumac, 2 acétate de cuivre, 5 liqueur de fer.

3° Les peaux restent 2 heures dans un bain composé de 17 parties d'extrait de campêche et de 10 parties de cachou et sont retirées : on ajoute au bain 2 parties de sulfate de cuivre, manœuvre les peaux quelque temps et élève la température à 40° pendant 2 heures. Les pièces sont retirées, égouttées et entrent dans un bain de campêche et de cachou, où elles restent 2 heures, puis elles retournent au premier bain, auquel on ajoute 4 parties de sulfate de cuivre et on les manœuvre à 40°, jusqu'à l'obtention du noir.

Finissage. — Les peaux teintes en noir par un de ces procédés sont égouttées et abandonnées à l'oxydation un temps suffisant. Puis on les lave à l'eau chaude et on les nettoie avec du savon et du carbonate d'ammoniaque, pour obtenir le brillant nécessaire. On les lave, les laisse égoutter et les suspend 2 à 3 heures, puis on les retanne avec de l'alun et du sel et les sèche à l'état tendu.

Tapis de fantaisie. — Parfois on demande un tapis blanc avec pointes noires. La peau est blanchie, bien brossée et les extrémités des soies sont imprégnées à la brosse avec une solution d'ursol ou de permanganate de potasse. Si l'on veut avoir un tapis avec le milieu brun, on plonge la laine dans un bain de permanganate à 1 % et l'on blanchit les parties, qui ne doivent pas rester brunes, à l'acide sulfureux.

Autres procédés de préparation des tapis de laine. — Après trempage et dégraissage, on peut tanner les peaux avec des matières tannantes végétales ; ce tannage ne s'en va pas à l'eau, comme celui de l'alun, mais il est plus coûteux. Il économise aussi le campêche et le fustet dans la teinture des noirs et rend les couleurs basiques plus solides.

On peut aussi tanner au chrome, en liqueur alcaline. A 900 gr. d'alun de chrome, on ajoute 4 kil. 500 de carbonate de soude et 45 litres d'eau : cette solution est ajoutée à l'eau où plongent les peaux dans la roue à tanner. Les peaux ainsi tannées sont plus souples que celles tannées à l'alun et supportent une température plus élevée, mais non l'ébullition. Si l'on teint avec les colorants basiques, il faut neutraliser les peaux à un passage en borax faible. En donnant un pied de bois de teinture et teignant avec des colorants basiques, on obtient des nuances très solides.

Finalement, les pièces sont soumises à un battage à la machine.

P.

IMPRESSION

ISOHÉMATÉINE (notice sur l'), matière colorante brune dérivant du bois de campêche et d'un usage récent en impression, par M. L. D'ANDIRAN (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1905, p. 385).

L'extrait de bois de campêche, qui est composé d'hématoxyline $C^{16}H^{14}O^{6} + 3\,H^{2}O$, de son dérivé oxydé, l'hématéine $C^{16}H^{12}O^{6}$ et de matières résineuses ou sirupeuses colorantes, sert surtout à la production du noir sur fils, tissus, cuirs, bois, papiers, etc. Son emploi est trop connu de tous les chimistes coloristes pour qu'il y ait lieu d'entrer ici dans beaucoup de détails à son sujet.

Il suffira de dire que l'hématoxyline et l'hématéine qui existent en proportions variables dans les différents extraits, et cela selon l'usage auquel ceux-ci sont destinés, sont assez difficiles à isoler à l'état de pureté, du moins en quantité suffisante pour en permettre un emploi industriel.

Cependant la maison Alph. Huillard et Cie, de Suresnes, étant arrivée par la perfection de ses procédés de fabrication à produire un extrait de campêche oxydé de qualité exceptionnelle, c'est-à-dire exempt de résine colorante et contenant l'hématéine presque chimiquement pure, parvint à isoler industriellement celle-ci de l'extrait la renfermant.

Cette hématéine, technique et pure, se présente sous forme de petites paillettes grises, à reflet nacré, très peu soluble dans l'eau pure, même à chaud.

Hummel et Perkin ont signalé (*Berichte d. d. ch. Ges.*, XV, 2573) que l'hématéine, dissoute dans l'acide sulfurique, se transforme rapidement, par déshydratation, en une modification d'aspect brun-orange et cristallin qui est le sulfate d'un produit nommé par eux iso-hématéine $C^{16}H^{11}O^{5}\,(SO^{4}H)$.

Ce sel est presque insoluble dans l'eau, mais par un lavage prolongé, il perd une partie de son $H^{2}SO^{4}$, pour se transformer en un sulfate basique $(C^{16}H^{12}O^{6})\,C^{16}H^{11}O^{5}\,(SO^{4}H)$ qui est d'ailleurs aussi peu soluble que le précédent.

Ce sulfate d'isohématéine possède des propriétés tinctoriales absolument différentes de celles de l'hématéine dont il dérive : sa combinaison avec le fer donne un brun noirâtre, avec l'alumine un rouge brique, avec l'étain un rouge impur et avec le chrome un brun foncé très intense.

A mon entrée en 1898 dans la maison Huillard, j'eus l'occasion de m'occuper de cette matière colorante et constatai que malgré l'intérêt qu'elle semblait avoir, son défaut de solubilité la rendait absolument impropre à l'impression sur coton, où elle ne fournissait que des teintes pauvres et mal unies.

Il s'agissait donc, pour cet emploi, d'obtenir cette matière colorante sous une forme soluble permettant sa combinaison au vaporisage avec les sels métalliques.

Etant donnée, d'une part, certaine analogie de caractères entre la galléine et l'hématéine et d'autre part la similitude de transformation par l'$H^{2}SO^{4}$ de ces produits, l'une en céruléine, l'autre en isohématéine, j'essayai, pour cette dernière, les procédés employés pour la céruléine de solubilisation aux sul-

fites et bisulfites alcalins, qui me donnèrent d'excellents résultats.

En chauffant donc, à une douce température, une pâte contenant 15 % d'isohématéine, avec 5—10 % de bisulfite de soude 36° et un peu d'acétate de soude pour neutraliser l'acidité, j'obtins un produit parfaitement soluble et dont les résultats en impression furent tout à fait différents de ceux fournis par le produit primitif.

Ayant prié, à cette époque, notre collègue du comite de chimie, M. Trautmann, chimiste chez MM. Weiss-Friess, et M. Jules Brandt, chimiste à Cosmanos, de bien vouloir faire l'essai de cette nouvelle matière colorante, ces messieurs lui reconnurent des qualités spéciales et intéressantes telles, qu'elles amenèrent la maison Huillard à en monter la fabrication industrielle, qui ne tarda pas à prendre une certaine importance.

Le mordant le plus intéressant pour l'emploi de ce brun en impression sur coton est l'acétate de chrome additionné d'un peu d'acétate de chaux.

On obtient ainsi des nuances brunes intenses qui ont le grand avantage sur les couleurs d'alizarines de ne pas salir les blancs au vaporisage et aux opérations subséquentes.

En outre, la couleur pénètre très bien dans le tissu, ce qui est très important pour le pilou, et a amené un large emploi de ce brun dans l'impression de ce genre d'étoffe. La solidité au savonnage est très bonne; il en est de même de la résistance aux intempéries, soleil, atmosphère, boue, etc.

Il est curieux de constater à ce propos que la résistance aux agents destructifs, en général, est bien plus grande, à quantités égales, pour cette matière colorante que pour l'hématéine dont elle dérive.

L'échantillon ci-joint a été préparé de la manière suivante (1) :

150 épaississant ordinaire à l'amidon acétique.
20 brun d'isohématéine en pâte.
10 acétate de chrome 20°.
4 acétate de chaux 16°.

Vaporiser 1 heure et demie à 2 heures. Laver. Savonner.

Comme on le voit, cet emploi ne présente aucune complication et permet de mélanger cette couleur avec toute couleur se fixant au chrome. En additionnant, par exemple, la couleur d'impression d'une petite proportion de matière colorante jaune telle que la graine de Perse, on obtient de très beaux bruns d'un ton plus chaud et très intenses aussi.

Les sels des autres métaux présentent moins de qualités dans leurs combinaisons avec ces bruns que ceux du chrome, les nuances obtenues sont en effet moins belles et la solidité beaucoup moindre.

On peut obtenir des résultats intéressants en foulardant ou plaquant ce brun au chrome puis faisant subir l'enlevage par les procédés usuels, chlorate et prussiate.

Notice complémentaire sur l'isobrésiléine.

La brésiléine, provenant de l'extraction du bois rouge, traitée à l'acide sulfurique fournit (Hummel, Perkin, *loc. cit.*) le sulfate d'isobrésiléine.

En utilisant, à l'égard de celui-ci, les mêmes procédés de solubilisation que ci-dessus, j'ai obtenu en impression au chrome un beau grenat présentant aussi des qualités très intéressantes.

(1) Cet échantillon a été déposé aux archives de la Société industrielle.

Malheureusement, la difficulté de préparer industriellement la brésiléine pure a été jusqu'ici un obstacle à la fabrication de ce produit.

COULEURS

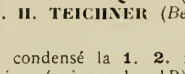
MONOÉTHYLANILINE PURE (Préparation de la), par MM. **G. BLUME** et **H. KLOEFFLER** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3276).

On part de la monoéthylaniline impure du commerce. On traite 97 gr. de ce produit par 65 c. c. d'acide chlorhydrique concentré : le chlorhydrate cristallise rapidement et on le sépare par essorage, puis on le presse. La liqueur mère donne encore de petites quantités de chlorhydrate, si on y fait passer un courant de gaz chlorhydrique. Tout le chlorhydrate recueilli, desséché sur une plaque poreuse, pesait 101 gr., ce qui représente un rendement de 80 %. Décomposé par la soude caustique et distillé dans un courant de vapeur d'eau, il donna l'éthylaniline, qu'il suffit de séparer du liquide de distillation, de sécher et de redistiller. R.

DÉRIVÉS OXYAZOÏQUES (Constitution des), par M. **H. TEICHNER** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3377).

L'auteur a condensé la **1. 2.** naphtoquinone, **3. 6.** disulfonique (quinone du sel R) avec la phénylhydrazine et constaté que l'hydrazone obtenue n'est pas identique avec le colorant azoïque formé, en combinant le sel R et le diazobenzène. D'autre part les hydrazones obtenues avec la **1. 2.** naphtoquinone **6.** sulfonique (quinone du sel de Schæffer) et d'autres dérivés sulfoniques de la **1. 2.** naphtoquinone se sont trouvées identiques, comme réactions et propriétés tinctoriales, aux colorants azoïques correspondants.

La quinone du sel R réagit facilement avec l'aniline, et donne avec un bon rendement, des cristaux oranges de la constitution :



$$C^{10}H^3(SO^3Na)^2NH.C^6H^5$$

Ce corps condensé avec l'*o*.-toluylène diamine donne un colorant azinique, ce qui est une réaction carastéristique des orthodicétones. Par contre, le dérivé correspondant de la quinone du sel S ne réagit pas avec l'*o*-toluylène diamine.

La présence du groupe sulfonique dans la position **3**, entraine la formation de dérivés de la β-naphtoquinone dans le cas de la quinone du sel R, tandis que la quinone du sel S, et d'autres dérivés de la **1. 2.** naphtoquinone passent à l'état de dérivés de l'α-naphtoquinone. R.

ENCRE A COPIER. (*Färber Zeitung*, 1905, p. 368.)

On prépare de la manière suivante une encre, qui peut s'employer comme encre ordinaire, ou comme encre à copier.

100 p. extrait de campêche.
30 — oxalate d'ammoniaque.
30 — sulfate d'alumine.
8 — acide oxalique.
5 — bichromate de potasse.
1 — acide salicylique.

On complète avec de l'eau à 100 parties.

On peut, avec cette encre, tirer cinq à six copies R.

EAU

EAU (Purification de l') par les aluminates. par M. PENIAKOFF (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1905, p. 1184).

D'après l'auteur, les sulfate et carbonate de calcium sont complètement éliminés de l'eau, quand on la traite par l'aluminate de baryte, et la dureté de l'eau se trouve ramenée à zéro. S'il y a en présence du chlorure de calcium, il faut ajouter du sulfate de soude. L'équation qui représente l'élimination totale des sels de chaux est la suivante :

$$CaCl^2 + Ca(HCO^3)^2 + Al^2BaO^4 + Na^2SO^4 = 2\,CaCO^3 + BaSO^4 + Al^2O^3 + 2\,NaCl + H^2O$$

Le carbonate et le sulfate de magnésie sont aussi complètement précipités par l'aluminate de baryte, mais non le chlorure, car il se forme du chlorure de baryum soluble. L'addition de sulfate de soude produit la décomposition de ce dernier, avec formation de chlorure de sodium et de sulfate de baryte. Dans ce cas il est préférable d'ajouter une quantité équivalente d'aluminate de soude.

Pour purifier une eau, il faut donc déterminer d'abord sa teneur en chaux, magnésie, acide sulfurique, chlore et acide carbonique (libre et combiné), et ajouter les quantités équivalentes d'aluminate de baryte, d'aluminate de soude, ainsi que de sulfate de soude, après avoir neutralisé par l'eau de chaux l'acide carbonique libre. (D'après le *Bulletin de la Soc. Chim. Belge*, 1905, p. 122 et 159.)

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

FIBRES TEXTILES.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé de fabrication de la soie artificielle** (*Cagneuret*) (B. F. 346693, 1er oct.-1904-3 févr. 1905).

Emploi de l'acetone, bouillant autour de 50° C. pour dissoudre la nitrocellulose, ce qui serait plus économique que le mélange d'alcool et d'éther actuellement employé.

Pour dénitrifier la soie, l'auteur a recours à une solution de nitrite de soude additionnée d'aldéhyde formique.

Procédé pour la fabrication de filaments et de pellicules de viscose (*S. Pissarey*) (B. F. 357056, 19 août-16 déc. 1905).

Les fils de viscose, ou les pellicules, sont reçus à leur sortie de la filière, dans une solution d'un sel de base organique (aniline, naphtylamine, pyridine, etc.)

L'avantage serait un enlèvement plus facile, des fils foncés, des bases organiques volatiles, et la possibilité d'obtenir directement une coloration en oxydant l'aniline, en noir par exemple.

Procédé pour la fabrication d'une dissolution de cellulose par l'emploi d'alkylamines (*E.-W. Friedrich*) (B. F. 357171, 24 août, 20 déc.-1905).

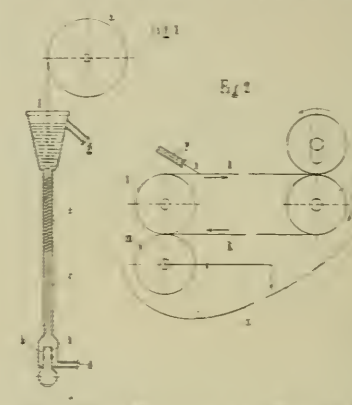
Au lieu de dissoudre l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque, on le dissout dans une alkylamine. La solution obtenue serait plus visqueuse et ne s'altérerait pas à la température ordinaire.

Ex. : On arrose d'eau chaude 320 gr. cellulose épurée, on presse fortement et fait tremper dans 3400 c. c. de lessive de soude à 30° B.

Le mercerisage terminé, on ajoute lentement en agitant vigoureusement 250 gr. sulfate cuivrique pulvérisé, on filtre l'eau et presse. On broie finement la matière humide et ajoute une dissolution de monomethylamine à 35 %, en évitant tout échauffement. Il y a gélatinisation, puis dissolution.

Dispositif pour la fabrication de fils artificiels (*E.-W. Friedrich*) (B. F. 357172, 24 août-20 déc. 1905).

La matière, servant à la fabrication des fils, passe du tuyau *a* (fig. 1) par une tuyère *b*, pourvue d'un certain nombre de fines ouvertures dans le tube *c*, dans lequel le liquide de coagulation arrive en même temps par la tubulure *d*. Ce liquide de coagulation, qui se meut tout d'abord parallèlement à l'axe du tube *c*, dans le sens du mouvement



Dispositif pour la fabrication de fils artificiels.

des fils, a pour effet de solidifier ou de figer la matière qui sort des orifices capillaires de la tuyère *b* et de former de minces fils.

En continuant à avancer dans le tube, ces fils sont tortillés par ce fait que la paroi du tube est munie d'un pas de vis sur sa partie *c*. Le liquide montant se trouve ainsi mis en rotation, ce qui a pour effet d'obliger les fils artificiels à s'enrouler les uns autour des autres. Dans le cas où un fil quelconque viendrait à se rompre ici, le fil rompu s'enroulerait alors à nouveau autour du fil principal.

Le fil achevé sort alors de la partie supérieure du récipient en *f*, tandis que le liquide de coagulation est évacué par la tubulure *g*.

Le fil peut alors être entraîné plus loin au moyen de la poulie *h*. Pour séparer ce fil rapidement et commodément du liquide de coagulation, on le fait arriver en *i* dans un appareil spécial (fig. 2) : il s'applique sur la toile sans fin *k*, actionnée, dans le sens de la flèche, au moyen des tambours rotatifs *l*. Le liquide, absorbé par la toile sans fin, et continuellement exprimé par un cylindre à exprimer *m*, de

manière à permettre à la toile de conserver toujours son pouvoir absorbant. Le liquide exprimé s'écoule par la rigole *n*.

Le fil, séché de cette manière, peut, par exemple, être enroulé par la bobine *o* qui, reposant sur la toile, reçoit son mouvement de rotation par suite du frottement contre ladite toile *k*, de manière à ne pas devancer le fil ou à ne pas rester en arrière vis-à-vis de lui. Le bobinage s'effectue donc toujours régulièrement. En communiquant au fil *i* un mouvement de va-et-vient, perpendiculairement au sens du mouvement de la toile, on peut enrouler, sur la bobine, le fil sur toute la largeur de ce mouvement.

Procédé de récupération de l'alcool et de l'éther contenus dans l'air des usines de soie artificielle ou autres [*J. M. E. Dervin*] (B. F. 350298).

On fait passer l'air des salles renfermant quelques millièmes d'eau, d'alcool et d'éther dans de l'acide sulfurique concentré. Au début l'acide fixe les trois substances, mais à mesure qu'il s'hydrate, la tension de vapeur de l'éther augmente et l'hydratation étant suffisante, l'éther est entraîné avec l'air, l'acide retenant seulement l'eau et l'alcool. L'air chargé d'éther passe dans un acide concentré maintenu à 18° C. et y abandonne son éther. Celui-ci est récupéré par distillation.

Récupération des dissolvants de la nitrocellulose, notamment l'alcool et l'éther dans les bobines de filature [*J. Douge*] (B. F. 356835, 21 avr.-9 déc. 1905).

Les bobines de soie artificielle (procédé de Chardonnet) sortant de la filature renferment une quantité assez forte d'alcool avec un peu d'éther, qui, généralement, s'évaporent au cours du moulinage et du flottage.

On a essayé de récupérer cet alcool en distillant dans le vide à 70° C. (B. F. 281715 de Barbelenet), mais la chaleur prolongée altérait le fil. L'auteur procède par diffusion en plongeant les bobines dans l'eau.

En appliquant le principe de l'épuisement méthodique, on parvient en 12 heures, en opérant à 30-35° C., à avoir un liquide titrant de 15 à 20 % d'alcool. La pénétration de l'eau à l'intérieur des bobines est facilitée par des cannelures longitudinales et des perforations de la bobine.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé de préparation des acides alcoylbarbituriques [*Meister*] (B. F. 350316, 16 nov.-28 déc. 1905).

Procédé de préparation de l'aldéhyde protocatéchique en partant du pipéronal et du chlorure de pipéronal [*Schimmel*] (B. F. 357633, 9 sept. 1905-8 janv. 1906).

Procédé et appareil pour l'épuration du tétrachlorure de carbone [*Côte*] (B. F. 357781, 15 sep. 1905-13 janv. 1906).

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Procédé de préparation de nouveaux colorants azoïques** [*Bayer*] (add. 5128 du 21 août-29 déc. 1905 au B. F. 347655).

Remplacement, dans le brevet principal, des aminonaphtolsulfo par des naphtylènediaminedisulfo ou leurs dérivés acidylés, alicylés, arylés, etc.

Avec la **1.8.** naphtyline-diamine-**3.-6.**-disulfo, on a, après saponification, une couleur teignant la laine en noir bleuâtre.

Production de laques [*Bayer*] (B. F. 357858, 19 sept. 1905-18 janv. 1906).

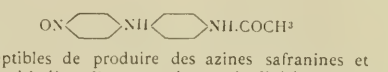
On part de l'azoïque : *m*.-nitro.-*p*-toluidine + β-naphtol.

La laque formée soit par mélange du colorant avec le sulfate de baryum, soit par précipitation du colorant en solution, par l'hydrate d'alumine.

La laque rouge vif est insoluble dans l'huile; même on peut la recouvrir d'une couleur à l'huile sans qu'il y ait pénétration.

AZINE. — **Procédé pour la production de *p*.-nitroso *p*.-acétamino diphénylamine et de ses acides sulfoniques ainsi que des colorants bleus qui en dérivent** [*Cassella*] (B. F. 350334, 22 nov. 1904-12 janv. 1905).

La *p*.-amino-diphénylamine ou son *o*.-sulfonique traités par l'acétique glacial, donnent des dérivés monoacétylés, qui, par l'acide nitreux en solution alcoolique, en présence d'acides forts, se transforment en *p*.-nitroso :



susceptibles de produire des azines safranines et bleu méthylène. Par exemple avec la diphényl **1.3.**-naphtylène diamine-**7.**-sulfo, et après désacétylation et sulfonation on en a un bleu indigo teignant la laine.

OXAZINE. — **Production des dérivés leuconiques de la série des oxazines** [*Durand-Huguenin*] (add. 5191 du 4 sept. 1905-11 janv. 1906 au B. F. 280176).

Au lieu de réducteurs chimiques on emploie le courant électrique : 30 gr. bleu gallamine GM dans 33 gr. acide chlorhydrique concentré forment la catholyte, la cathode étant une feuille de platine. On réduit à 70-80° C. avec un courant de 1 à 1,5 ampère. Quand la coloration, de violette est devenu vert brun, on précipite par le sel. Tous les colorants de la série peuvent se réduire ainsi.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

IMPRESSION. — **Encadrement par ourdissage et impression sur chaînes de tissus pour ameublement** [*J. Godefroy*] (B. F. 356984; 18 août-14 décembre 1905).

Les tapis de table, rideaux, couvre-lits, etc., se composent d'un dessin de fond, puis d'une bordure de largeur quelconque et qui sert d'encadrement.

Jusqu'à ce jour, le coloris du fond était uniforme partout et le dessin de bordure ne se détachait du dessin du fond que par une opposition frappante dans le genre des deux dessins et par des galons signalant les séparations. De plus, le dessin de bordure se détachait souvent aussi du dessin du fond par un jeu d'armures différentes ou encore le fond du tissu était de couleurs différentes dans le fond et la bordure grâce à un élément, chaîne ou trame, supplémentaire.

L'invention consiste à donner à l'élément bordure une nuance différente de celle du fond, de manière à détacher la bordure non seulement par les

moyens usités mais en plus par une opposition de couleurs sans éléments, chaîne ou trame, supplémentaires.

Pour les tapis, rideaux, etc., le dessin du fond se détache par exemple sur fond crème tandis que le dessin de l'encadrement se détache sur fond or, réséda, bleu, rouge, etc., donnant donc une opposition frappante.

Pour donner cette nuance supplémentaire, la chaîne de fond subit une manifestation spéciale.

Les bordures sont : 1° dans le sens de la chaîne ; 2° perpendiculaires.

Pour les premières, la nuance supplémentaire peut être obtenue par impression sur la chaîne, mais plus pratiquement, par ourdissage ordinaire.

FIG 1

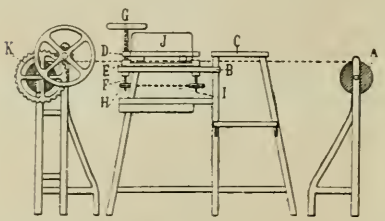


FIG 2

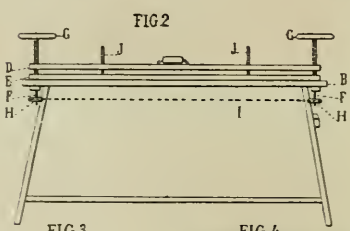


FIG 3 FIG 4

Appareil pour impression sur chaîne de tissu.

Fig. 1, vue de côté; fig. 2, vue de face; fig. 3, tissu encadré (ancien procédé) ; fig. 4, tissu encadré (nouveau procédé).

Pour les deuxièmes, soit celles transversales, par rapport au sens de la chaîne, l'impression sur chaîne est indispensable. Cette impression se fait à l'aide de la machine représentée fig. 1 et 2 ou par toute autre disposition mécanique ou moyen approprié et de préférence après le dressage.

La chaîne dressée et comportant les bordures longitudinales et le fond est placée sur le rouleau A puis passée dans une table. Cette table comprend :

B, une table ordinaire.

C, une table facultative pour faciliter le passage d'un côté à l'autre de la chaîne tendue.

D'un encadrement de fer fixé à la table.

E, un deuxième encadrement à mouvement de lève et baisse et actionné par 4 ou 6 vis F placées en dessous de la table et mues par l'une des roues de commande G.

La roue G actionnée fait tourner à l'aide de roues à dents H et d'une chaîne I toutes les vis à la fois.

Le chaîne étant passée entre les deux cadres D et E, les fils qui ne doivent pas être imprimés sont séparés des autres par des plateaux J.

Le cadre E serre sur le cadre D et la surface à imprimer est entièrement séparée dans tous les sens.

L'impression se fait alors, soit à la planche, soit à l'aide d'un pinceau.

L'impression terminée, la nappe de fils est dégagée et va s'enrouler sur le rouleau K.

L'opération se continue à intervalles désignés jusqu'au bout de la chaîne.

Pour abréger le travail deux, trois, etc., tables à imprimer pourront être placées entre les deux rouleaux pour permettre une impression deux ou trois fois plus rapide.

Pour des tailles différentes, la disposition reste la même, seules, les dimensions des cadres D et E diffèrent.

BIBLIOGRAPHIE

DIE BLEICHEREI BAUMWOLLENER GEWEBE. — I. *Die strangbleiche baumwollener Gewebe*, von Dr Friedrich-Carl THEIS. 1 vol. de 405 pages : 180 × 255, avec 307 illustrations. Berlin, 1905, Verlag, von M. Krayn.

Ce volume, très documenté comme gravures, comprend dix chapitres. Celui consacré aux cuves de blanchiment comprend 210 pages, puis viennent les machines à laver (p. 211 à 238); à exprimer (squeezer) (p. 239 à 243); les appareils à chlorer et à acider (p. 244 à 272). Un chapitre spécial traite du blanchiment par l'ozone (p. 273 à 277). Il est suivi par le séchage (p. 278 à 325).

Le volume se termine par de nombreux plans d'usines avec indication des emplacements des machines, etc. (p. 325 à 400).

Une liste de 36 brevets allemands, de 1878 à 1904; 55 brevets anglais, de 1795 à 1903, et 7 brevets américains, de 1878 à 1896 — pas de brevets français — précède la table des matières.

. .

LES INVENTIONS INDUSTRIELLES A RÉALISER, recueil de 525 questions à résoudre pour répondre aux besoins actuels de l'industrie, par Hugo MICHEL, ingénieur de l'office allemand des brevets, traduit de l'allemand par Louis Duvinage,, ingénieur civil. In-8 de 40 pages, 2 francs. H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe.

Le titre seul est prometteur, car le texte ne décèle pas, de la part de l'auteur, une connaissance bien exacte des besoins industriels.

. .

LA GRANDE INDUSTRIE TNICTORIALE, par F.-J.-B. BELTZER, ingénieur-chimiste, ancien directeur d'usines 1 vol. de 1050 pages. 165 × 255. Paris, 1906; prix : 30 francs (1).

L'auteur a essayé de résumer dans un cadre aussi restreint que possible, les principales méthodes employées dans la pratique de la teinture, en détaillant toutefois certaines opérations plus délicates que l'expérience journalière lui à enseignées.

(1) Aux Bureaux de la *Revue*.

A ce point de vue, il est resté dans les limites du cadre tracé en effleurant la question relative à la chimie des matières colorantes, renvoyant les lecteurs aux ouvrages spéciaux sur cette question.

Ce traité sera donc utile, surtout aux teinturiers praticiens, ainsi qu'aux industriels, désireux de traiter eux mêmes leurs textiles. La question « prix de revient » si importante dans l'industrie, a été traitée pour de nombreux cas, et chaque fois qu'il a été possible de le faire.

En résumé, les intéressés trouveront dans ce livre, les éléments nécessaires pour mener à bien les opérations de la teinture, avec les détails suffisants que certains traitements comportent.

La teinture des cotons est particulièrement détaillée et en partant de cet exemple l'auteur a traité de la teinture des textiles végétaux en général, en signalant les modifications inhérentes à chaque textile. De même pour les opérations du blanchiment, des apprêts, du mercerisage, etc., traités d'une façon plutôt générale.

En ce qui concerne les textiles d'origine animale, les grandes lignes pour leur traitement et leur teinture sont indiqués avec un plus grand développement pour la laine et pour la soie.

Les textiles artificiels et quelques matières diverses ont été traités plus rapidement, les grandes méthodes s'appliquant souvent en partie, d'après la nature cellulosique ou animale des fibres.

Voici la division de l'ouvrage :

Introduction. — *Des considérations générales sur la construction, l'installation et l'aménagement des ateliers de teinture.*

Première partie. — *Traitement des textiles de provenance minérale (Abseste ou Amiante).*

Deuxième partie. — *Traitement des textiles de provenance végétale.*

Coton (Blanchiment, apprêts, mercerisage, teinture avec colorants minéraux, végétaux, animaux et artificiels. Teintures substantives et adjectives).
Lin (blanchiment, mercerisage, teinture).
Chanvre (blanchiment, mercerisage teinture).
Jute (blanchiment, mercerisage, teinture).
Ramie (blanchiment, mercerisage, teinture, papier, pâte à papier, paille, bois, fibre de bois, fleurs, etc.)

Troisième partie. — *Traitement des textiles de provenance animale.*

Laine (blanchiment, apprêts, mercerisage, teinture, colorants minéraux, végétaux, animaux et artificiels, colorants à l'acide, neutres et alcalins.)
Soie (blanchiment, apprêts, teintures.)
Soie marine, blanchiment, apprêts, teinture.)
Poils et pelleteries.
Pluies.
Peaux et cuirs.
Matières diverses d'origine animale.

Quatrième partie. — *Traitement des textiles artificiels.*

Soie de Chardonnet, à la nitro-cellulose.
Soies Glanzstoff (cuproammoniacales.)
Soie viscose.
Soies à l'acétate de cellulose.
Soie à la gélatine ou « vandura ».

Appendice. — *Coloration de matières diverses.*

Bibliographie. — Ouvrages et périodiques principaux auxquels le lecteur pourra avoir recours pour les détails sur des questions spéciales. V.

VARIA

L'INDUSTRIE DES PRODUITS CHIMIQUES ET DE LA TEINTURE DANS LA RÉGION DU PORT D'OSAKA (JAPON).

Produits chimiques (fabriques de). — On jugera, par le tableau ci-après, de l'importance et du mouvement des principales fabriques :

Noms des fabriques.	Capital.	Ouvriers et employés.	Production en 1901 en livres anglaises.
1. Nippon Riusan Kabusiki Kaisha, fondée en 1897.	200.000	68	999.335
2. Osaka Alcali Kabushiki Kaisha, fondée en 1880.	1 000.000	70	16.129.729
2. Osaka Riuso Kabushiki Kaisha, fondée en 1892.	500.000	236	18 695.119
4. Osaka Sarashko Seizo Kaisha, fondée en 1896..	150.000	79	11.895.098
5. Osaka Sarashko Kabushiki Kaisha, fondée en 1890.....	99.900	42	?
6. Kohé Kan. fondée en 1888.....	25.000	11	850.000

Comme on le voit, cette industrie est de date relativement récente.

Les quatre premières usines s'occupent principalement de la fabrication de l'acide sulfurique. Elles manufacturent également les acides chlorydrique et nitrique, le chlorure et le supersphosphate de chaux, la soude caustique et divers engrais artificiels.

Voici quelques prix courants :

Acide sulfurique fort purifié (66° B.), 2 y. 45 par 100 liv anglaises.
Acide sulfurique fort ordinaire (66° B.), 2 y. 35 par 100 liv. anglaises.
Acide sulfurique fort purifié (65° B.), 2 y. 25 par 100 liv. anglaises.
Acide sulfurique fort ordinaire (65° B.), 2 y. 15 par 100 liv. anglaises.
Acide sulfurique incolore purifié (60° B.), 1 y. 75 par 100 liv. anglaises.
Acide sulfurique incolore ordinaire (60° B.), 1 y. 65 par 100 liv. anglaises.
Soude caustique, 5 y. 20 par 100 liv. anglaises.
Acide chlorhydrique, 1 y. 60 par 100 liv. anglaises.
Sulfate n° 1, 1 y. 50 par 100 kouans (375 kil.).
— supérieur, 1 y. 65 par 100 kouans.
— extra supérieur, 1 y. 75 par 100 kouans.
— n° 3 (pour la culture du tabac et du lin), 3 y. 70 par 100 kouans.
— n° 5 (pour usages divers), 3 y. 05 par 100 kouans.
— n° 6 (pour culture de l'indigo), 4 y. 45 par 100 kouans.
— n° 8 (pour la culture du riz), 3 y. 85 par 100 kouans.
— 9 (pour culture du blé et de la canne à sucre) 2 y. 95 par 100 kouans.
— 10 (pour cultures divers), 3 y. 10 par 100 kouans.

Ces usines emploient de la cendre de soude de la Grande-Bretagne, des nitrates chiliens et nord-américains, du sel d'ammoniaque et du phosphore anglais ou australien. Le manganèse, le calcium, le soufre, l'iodure de potassium, sont fournis par le marché intérieur. Leur production est absorbée en grande partie par la consommation indigène. Elles exportent cependant près de 350 000 yens d'engrais artificiels en Australie et 60 000 yens environ d'acide sulfurique aux États-Unis et en Chine.

Les deux dernières fabriques manufacturent spécialement le chlorure de chaux très employé dans

l'industrie textile pour le blanchiment des étoffes. Voici quelques prix des meilleures marques :

« Uuki ». 5 y. 70 par 100 liv. anglaises.
« Tsuki ». 5 y. 20 par 100 livres anglaises.
« Hanabusa ». 6 y. 50 par 100 liv. anglaises.
« Tchi ». 5 y. 50 par 100 liv. anglaises.
« Ten ». 6 yens par 100 liv. anglaises.

Teintureries. — Bien que cette industrie soit surtout concentrée à Kyoto, Osaka compte plusieurs ateliers de ce genre crées depuis une dizaine d'années, avec des capitaux variant entre 10 et 20 000 yens et disposant ensemble de 400 ouvriers environ.

Les principaux sont : le « Temma Some Kojo » : le « Tsikusa Some Rojo : l' « Inabata Some Kojo » et le « Koseki Some Kojo ». La recette brute pour chacun d'eux serait de 60 000 yens, en moyenne.

Les couleurs viennent surtout d'Allemagne qui expédie à Kobé et à Osaka pour une valeur approximative annuelle de 2 000 000 de yens d'aniline et d'indigo sec.

Voici le prix d'apprêt de certains articles :

Shirting 2e qualité, 0 y. 07 à 0 y. 20 par pièce de 24 yards.
— 1re qualité, 0 y. 45 à 1 y. 20 par pièce de 24 yards.
Mousseline unie, 0 y. 10 à 0 y. 20 par pièce de 24 yards.
Coton japonais rouge, 0 y. 05 à 0 y. 35 par pièce de 24 yards.
Satin soie ou coton, 0 y. 60 à 2 yens par pièce de 30 yards.

* *

LE COMMERCE ET L'INDUSTRIE A FRANCFORT (1)

Produits chimiques et matières colorantes. — En ce qui concerne la plus importante des industries de la région de Francfort qui, comme on le sait, est celle des produits chimiques, son avenir, son existence même s'est trouvée à un moment sérieusement menacée par suite de la concurrence et de la surproduction considérable.

C'est alors que les principaux fabricants, et, en premier lieu, ceux de couleurs d'aniline, universellement connus, songèrent à s'unir pour la lutte, et, en présence de la situation critique, ils s'entendirent rapidement pour essayer d'enrayer la chute et l'instabilité des prix, sans cesser de tenir compte des exigences du consommateur qu'il fallait nécessairement ménager. L'année 1904 n'en a pas moins été mauvaise parce qu'on n'a pas cherché assez tôt à ramener la production au niveau de la demande, et les profits ont été insignifiants. L'union des fabricants de goudron va contribuer à soutenir les prix des couleurs d'aniline, et déjà, pour la partie écoulée de l'année 1905, les intéressés de l'industrie chimique et de celle des matières colorantes paraissent satisfaits.

La fabrication textile ayant pris un nouvel essor, il en est résulté un accroissement de la consommation des colorants : ce résultat eût été plus complet si les cours de la laine ne s'étaient pas élevés si haut.

Malgré la guerre russo-japonaise, les débouchés en Asie Orientale n'ont pas particulièrement souffert : le seul pays où l'on ait à constater une chute sensible est la Russie, et ce fait est surtout le résultat de la situation intérieure si troublée. Toutefois, jusqu'ici les prix des matières premières fournies par l'industrie chimique sont restés les mêmes et ceux des colorants sont l'objet d'une décroissance que l'on n'est pas parvenu à arrêter, de sorte que l'on se trouve dans la nécessité de chercher à maintenir des profits à peu près équivalents à ceux des dernières années en poussant par tous les moyens à la vente.

L'introduction de l'indigo synthétique en remplacement du produit de l'indigotier est en progression constante.

Mais, pour cette industrie comme pour un grand nombre d'autres, le point noir à l'horizon est la mise en vigueur l'année prochaine des nouveaux traités de commerce qui sera l'occasion de sérieuses difficultés pour les producteurs allemands.

C'est une perspective dont nous devons tenir compte et tirer parti s'il est possible.

Les usines fournissant le savon ont joui d'une situation normale ainsi que le commerce des huiles minérales.

Industrie textile. — A la fois favorisée par la mode, par la température et par la guerre qui a eu pour conséquence une grosse exportation d'étoffes, de couvertures, de manteaux et de bonneterie, l'année eût été excellente sans les fluctuations nombreuses des cotons qui ont nui à la stabilité des affaires et font maudire la spéculation.

La hausse sur les laines a amoindri les bénéfices, mais les transactions, au point de vue de leur importance, ont été assez satisfaisantes dans toutes les branches de la confection.

La filature de soie artificielle a été l'objet d'une activité remarquable et il n'a pas été possible de faire face à la demande : c'est un peu le cas de cette branche naissante depuis qu'elle a pris sa place dans la consommation courante.

Les rubans de soie, les étoffes de la même matière, les dentelles et tulles ont eu à subir les caprices de la mode : très recherchés au printemps, ils étaient à peu près délaissés en automne.

Les ventes de velours n'ont pas été importantes.

Les tapis et étoffes pour ameublement enregistrent une bonne année.

Bois de Quebracho. — Une production importante, utilisée entièrement dans la région, est celle de l'extrait de bois de Quebracho. Cet extrait est fabriqué par une usine de Francfort pour 400 000 kil. par mois, et par sa succursale, à Oberlahnstein-sur-Rhin, pour une quantité à peu près égale.

Ce bois de Quebracho, qui provient de la République Argentine, est importé en Allemagne par Hambourg, et fournit de 16 à 20 % d'extrait. Ce produit est aussi fabriqué sur place, c'est-à-dire dans le bassin de la Plata et au Paraguay : la concurrence ainsi faite par les usines allemandes à ces pays est considérable (1).

(1) Rapport de M. Knecht, consul principal de France à Francfort.

(1) Une hausse vient de se produire sur les prix du bois de Quebracho qui se trouvent, en conséquence, être, pour livraisons jusqu'à fin février 1906, en wagons de 10 000 kil.

1° Pour 50 wagons ou plus, les mille kilogrammes, 11 marks :

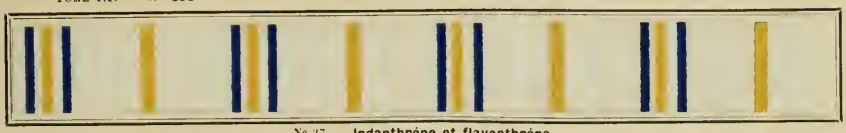
2° Pour plus de 10 et moins de 25 wagons, les milles kilogrammes, 11 marks 10 pfenning :

3° Pour moins de 10 wagons, les mille kilogrammes, 11 marks 20 pfennigs.

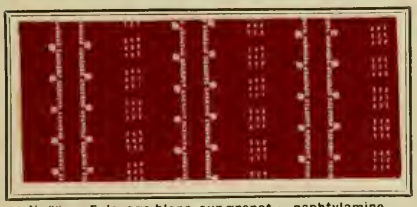
Et, pour livraison jusqu'à fin juin 1906 (12 marks, 12 m. 12 et 12 m. 20).

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Ed. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.



N° 37. — **Indanthrène et flavanthrène.**
(Obtenu par vaporisage à haute température (procédé Simon et Weckerlin.)

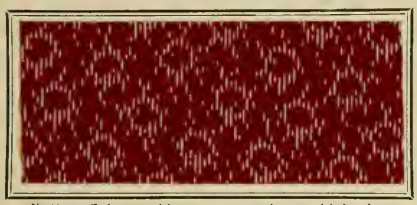


N° 38. — **Enlevage blanc sur grenat α- naphtylamine.**

N° 39. — **Pilou grenat α- naphtylamine rongé à l'hyraldite**
(Procédé de vaporisage à haute température Simon et Weckerlin.)

N° 40. — **Blanc et rose sur grenat α- naphtylamine.**

N° 00. — **Enlevage blanc sur pilou avec noir d'aniline vapeur.**
(Procédé de vaporisage à haute température système Simon et Weckerlin.)



N° 40. — **Enlevage blanc sur grenat α- naphtylamine.**

N° 41. — **Enlevage blanc sur grenat α- naphtylamine avec noir d'aniline.**
(Procédé d'enlevage Émile Zundel de Moscou.)

N° 42. — **Grenat d'α- naphtylamine avec enluminage.**

N° 43. — **Grenat d'α- naphtylamine avec enluminage.**
(Procédé d'enlevage Émile Zundel de Moscou.)

N° 44. — **Grenat d α- naphtylamine avec enluminage.**
(Procédé d'enlevage Émile Zundel de Moscou.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 112. — Tome X — 1er Avril 1906

NOTE SUR LA TEINTURE DES TISSUS POUR FOURNITURES MILITAIRES ET LES ÉPREUVES AUXQUELLES ILS SONT SOUMIS

Par M. O. PIEQUET.

Si on examine d'un peu près les budgets de la Guerre et de la Marine, on est frappé de la place importante qu'y occupent les tissus de toute espèce, destinés à l'habillement des troupes, à l'équipement, et aux services les plus divers.

Le lin y est représenté par les toiles pour draps de lit, voiles et hamacs, doublures, étuis-musettes, sacs à avoine, à distribution, treillis pour pantalons et blouses, toiles pour tentes collectives, pour bâches, etc.

Le coton y tient une large place : les cretonnes de toutes forces pour doublures, chemises, caleçons, sachets à vivres, cravates, cols marins, tentes individuelles ; les mouchoirs et serviettes, les coutils pour les vêtements d'été et pour les colonies, etc., etc., forment chaque année un total considérable.

Les tissus de laine pour vêtements et coiffures, les couvertures, galons, passementeries variées et ornements brodés ou découpés, les pavillons de toute couleur, etc., etc., représentent, tout au moins au point de vue de la valeur vénale, le chiffre le plus élevé.

La soie elle-même est loin de constituer une quantité négligeable : les galons et soutaches, les ornements, les drapeaux et étendards, les rubans pour décorations, représentent un nombre très respectable de kilogrammes de la précieuse fibre textile.

Les nombreux millions qu'exige annuellement cet ensemble imposant sont employés, sans exception, à alimenter l'industrie nationale; on voit, par ce court exposé, combien sont nombreuses celles de nos usines dont le concours est ainsi utilisé.

Il est à peine besoin de dire que les commandes de l'État sont particulièrement recherchées par les industriels : en effet, ces commandes, portant en une seule fois sur des quantités considérables de tissus d'une même nature, permettent au fabricant de régler son travail dans les meilleures conditions possibles; d'autre part, il n'y a pas à craindre de difficultés dans le règlement des factures, quel que soit l'état général des affaires, et c'est un point qui a bien son importance.

Enfin, en outre des avantages purement matériels, les relations suivies avec les administrations de l'État comportent assez généralement, au bout d'un temps plus ou moins long, des distinctions honorifiques souvent fort appréciées.

Mais il est malheureusement une ombre à ce tableau, et un revers à cette médaille : si l'État est un client important entre tous et de bonne paye, il est aussi le plus exigeant et le plus difficile à satisfaire. Il n'y a pas à espérer avec lui de ces accommodements que dans sa clientèle ordinaire le fabricant peut obtenir, soit par des concessions ou même plus simplement des explications bien tournées, soit par l'intervention opportune d'un voyageur ou d'un représentant ayant «l'oreille du client».

Les commandes doivent être exécutées dans des limites excessivement étroites, suivant des règles strictes et nettement déterminées, et toute infraction entraîne le rejet et même la « flétrissure » de la marchandise présentée, pour employer le terme quelque peu draconien qui figure dans la plupart des cahiers des charges.

Il faut avoir été dans les laboratoires du ministère de la Guerre pour se faire une idée de la méticulosité apportée dans les essais des matières et produits les plus divers. J'ai eu l'occasion, grâce à l'obligeance de mon regretté concitoyen et ami, le colonel Moissonnier, pharmacien principal de l'armée, de visiter en détail ces laboratoires, et de me rendre compte du soin minutieux avec lequel on examine tout ce qui a rapport à l'alimentation, au vêtement ou à l'équipement du soldat français. L'étamage

des fers-blancs, les soudures pour boîtes de conserves, sont l'objet de nombreuses analyses quotidiennes ; des dosages de corps gras dans le cuir destiné à la confection des bretelles de fusil permettent de déterminer rigoureusement la teneur en matière utile ; les teintures sont soumises aux essais les plus variés, pour s'assurer qu'elles ne contiennent aucune matière nuisible, etc., etc. Les méthodes d'analyse sont quelquefois un peu détournées : c'est ainsi, par exemple, que l'on n'hésitera pas à effectuer un dosage d'azote à l'état gazeux pour déterminer la quantité d'indigo contenue dans un tissu.

Quelle que puisse être la valeur scientifique de ce procédé, je m'abstiendrai de le recommander ; il lui arrive fréquemment de donner des résultats inattendus, surtout lorsque l'on a affaire à des tissus de laine.

Ce n'est d'ailleurs pas dans ces laboratoires que se font les essais qui nous intéressent le plus : ces derniers sont l'apanage des officiers d'administration, qui doivent à cet effet réunir des connaissances encyclopédiques.

Il ne saurait entrer dans ma pensée de formuler la moindre critique vis-à-vis de ces hommes de valeur, que de fortes études ont préparés à la tâche complexe qui leur est confiée. Mais les lecteurs de cette Revue savent combien il est difficile de réunir, même dans une seule spécialité, toutes les connaissances nécessaires : il en est certainement bien peu parmi eux qui émettraient la prétention de connaître tout ce qui a rapport aux divers textiles, à la teinture et aux apprêts dans leurs plus complets détails.

Des visites dans les principales usines ont pour but d'initier les officiers d'administration aux nombreux genres de fabrication auxquels ils sont destinés à avoir affaire ; il ne faut pas se faire trop d'illusions sur le résultat de ces visites, qui sont plutôt des excursions, des voyages d'agrément, que des sources réelles d'instruction. Ce n'est pas que ces visites manquent d'intérêt, mais elles n'ont pas généralement d'autre portée que de s'assurer que les industriels soumissionnaires sont suffisamment outillés pour répondre aux besoins en cas d'urgence. Elles débutent à peu près constamment par un examen approfondi du moteur de l'établissement ; la filature, le tissage, la teinture, sont parcourus à la hâte : l'heure prochaine du déjeuner ou du train oblige neuf fois sur dix à presser le pas, et la plupart des visiteurs n'emportent guère qu'une impression qui soit véritablement nette dans leur souvenir : la machine est à balancier dans telle usine, et horizontale dans telle autre.

Il est peu probable que les intéressés se fassent illusion sur l'importance des connaissances qu'ils acquièrent ainsi : on remédie à leur insuffisance par l'indication de formules et procédés d'essais auxquels ils n'ont qu'à se conformer à la lettre pour mettre leur responsabilité complètement à couvert.

Ces procédés sont intéressants à étudier ; je me bornerai, dans la présente note, à l'examen de ceux qui sont relatifs aux tissus de coton ou de lin, la laine devant faire l'objet d'un travail ultérieur.

Les tissus sont soumis à deux genres d'épreuves : les épreuves dynamométriques, destinées à s'assurer que les conditions de résistance de la fibre ont été observées, et les épreuves chimiques, qui ont pour but la détermination de la matière colorante employée.

La première épreuve comprend aussi l'examen physique du tissu, son poids et sa largeur ; un exemple courant donnera sur ces divers points des renseignements précis (1).

La toile de coton teinte en cachou pâle, servant à la confection des tentes individuelles, doit répondre aux conditions suivantes :

Conditions de fabrication. — La toile de coton teinte en cachou pâle est une toile de coton ordinaire (cretonne forte) ; elle doit avoir la largeur, le nombre de fils, la force dynamométrique et le poids indiqués ci-après :

Largeur de la laize après teinture et décatissage, 0 m. 90.

Nombre de fils au centimètre carré : en chaîne, 26 à 28 ; en trame, 26 à 28.

Force dynamométrique d'une bande de 5 centim. de largeur sur 10 centim. entre mâchoires : en chaîne et en trame, minimum 65 k.

Poids du mètre courant, environ 190 gr.

Les pièces de toile doivent porter à une de leurs extrémités le nom du fabricant et le métrage. Ces indications sont brodées en fil ou imprimées en encre de couleur tranchante (2).

Il n'est accordé aucune tolérance en moins sur la largeur indiquée à la description, mais il sera accordé une tolérance en plus de 0 m. 03, sous la réserve expresse que le poids exigé par mètre soit proportionné à l'excédent de la largeur.

Le pesage se fait pièce par pièce sur une balance à bras égaux et jusqu'au décagramme, la toile étant bien sèche au toucher. Le résultat de la division du poids net par la longueur réelle donne le poids au mètre courant.

Dans le cas où la pièce a une largeur moyenne supérieure à 0 m. 90, il en est tenu compte dans la détermination du poids.

Ainsi, étant donné que 1 m. de toile en 0 m. 90 de laize doit peser environ 0 k. 190, 1 m. de toile en 0 m. 91 de laize devra peser environ 0 k. 192.

L'administration se réserve d'ailleurs le droit quand elle le jugera convenable, de s'assurer, par tels moyens qu'il lui conviendra d'employer,

(1) Notes provenant du cahier des charges du ministère de la Guerre (service de l'habillement et du campement).

(2) L'administration recommande une encre faite au noir de fumée ou au bleu de Prusse, et à l'huile de sésame.

que la toile n'est imprégnée frauduleusement d'aucune substance de nature à modifier son poids réel.

La toile doit être teinte en pièces au cachou pâle. Il est interdit d'introduire dans le bain d'autres matières tinctoriales.

Pour la teinture et la fixation des couleurs, il n'est employé que le bichromate de potasse. Le ton de la couleur doit être franc, régulier et uniforme, sans taches ni marbrures; il doit se rapprocher très sensiblement de celui du type ministériel.

Pour s'assurer de la stabilité de la couleur, on fait dissoudre, dans 500 c. c. d'eau distillée, 8 gr. de savon blanc de Marseille (savon neutre non alcalin); on fait bouillir et on y plonge un échantillon de toile de 10 centimètres carrés environ, en continuant l'ébullition pendant 5 minutes. La couleur ne doit baisser que très légèrement, et le bain prend plus ou moins la nuance de l'échantillon qu'on y éprouve; mais cet effet n'a rien de suspect si la couleur conserve son fond; il faut moins se préoccuper de la couleur qu'a prise le bain que de celle qui reste à l'échantillon après l'épreuve.

On vérifie également de la façon suivante, que le bichromate de potasse a été employé seul à la fixation de la couleur :

Incinérer 8 à 10 centim. carrés de toile, en ajoutant aux cendres un peu de carbonate et d'azotate de potasse;

Dissoudre dans l'eau la matière délayée et filtrer;

Ajouter un léger excès d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'alcool;

Faire bouillir quelques instants.

La liqueur devient verte, et il s'en dégage une odeur éthérée (aldéhyde). Verser dans la liqueur de l'ammoniaque, qui donne le précipité vert de chrome.

Les pièces devront être disposées de manière à présenter une longueur régulière, soit de 1 mètre, soit de 2 mètres par pli; les laizes seront égales dans toute la longueur des pièces.

Les cotons employés seront de bonne qualité, sans mélange de déchets, et purgés à fond des débris de capsules ou coques.

Les brins en seront longs, unis, nerveux, relativement à la matière. Les fils réguliers, sans pointes ni bouchons, seront convenablement fondus en chaîne et en trame. Les toiles devront être aussi souples que l'échantillon-type; elles seront livrées sans apprêt et sans avoir été calandrées.

L'encollage qu'on aura fait subir à la chaîne ne devra laisser au tissu, ni raideur, ni odeur de farine aigrie ou fermentée, ni poussière. Les fils composant les liteaux seront teints à l'indigo par les meilleurs procédés connus, et lavés après teinture de manière à ne pouvoir dégorger sur l'étoffe.

Mode de réception. — La vérification des toiles de coton teintes au cachou pâle s'effectuera sur les échantillons-types, revêtus du cachet du ministre de la Guerre.

Leur force pourra être éprouvée, au moyen du dynamomètre en usage dans les magasins de réception, sur bandes de 0 m. 05 de largeur, coupées à fil droit, et de 0 m. 10 de longueur entre les mâchoires de l'instrument; cette épreuve aura lieu toutes les fois que la commission de réception la jugera utile.

L'administration se réserve d'employer tous les procédés qu'elle jugera convenables pour s'assurer de la qualité des toiles présentées.

Afin de reconnaître si la toile n'est pas trop fortement chargée d'encollage ou si elle ne renferme pas d'apprêt factice, la commission pourra faire mouiller des coupons de tel nombre de pièces qu'elle jugera nécessaire pour fixer son opinion. Cette opération sera faite de la manière suivante :

Une lessive de 80 gr. de savon marbré de Marseille, sur 8 lit. d'eau, sera mise en ébullition et, lorsque le savon sera parfaitement fondu, on y introduira un coupon d'un mètre préalablement pesé, qui sera soumis à l'ébullition pendant trente minutes; ce coupon sera ensuite rincé à l'eau tiède, et sans être tordu séché à l'ombre.

Toute toile qui, après cette épreuve, présentera un poids inférieur de 5 % au poids primitif, sera rejetée et flétrie.

On peut rapprocher de cette série d'épreuves celles auxquelles sont soumises les toiles de lin destinées à la confection des étuis-musettes, des sacs à avoine, etc. Ces toiles ne sont pas teintes après tissage, mais sont tissées avec des fils teints. On s'assure, par les mêmes moyens ci-dessus indiqués, que le bichromate de potasse a été seul employé à la fixation de la couleur. Il faut reconnaître que si ce procédé a le grand avantage de la simplicité, et si, grâce à la précision des détails, il peut être mis en pratique par les personnes les plus inexpérimentées et les moins familiarisées avec les manipulations chimiques, il ne répond que bien imparfaitement au but qu'on se propose, qui est d'établir que le cachou a été exclusivement employé dans la teinture, et qu'aucune autre matière colorante n'a été introduite dans le bain.

Les nombreux extraits tinctoriaux, et en particulier l'extrait de campêche, qui se fixent au moyen du bichromate de potasse (ou de soude), pourraient être ajoutés au cachou pour modifier la nuance ou en augmenter l'intensité; ce n'est pas l'incinération qui pourrait les déceler, si aucun autre sel métallique n'était intervenu. En outre, à part la coloration des cendres, dont le cahier des charges ne fait d'ailleurs pas mention, les sels de fer, par exemple, peuvent ne passer qu'en très minime quantité dans la liqueur primitive filtrée, et il me semble qu'ils seraient plus nettement caractérisés si l'addition d'acide chlorhydrique se faisait *avant* de filtrer et non *après*.

Il n'y a aucune observation à faire au sujet des épreuves dynamométriques : on comprend aisément et sans qu'il soit utile d'y insister, que les tissus doivent présenter le maximum possible de résistance, et les moyens qu'on emploie pour s'en assurer sont évidemment les plus simples et les plus concluants.

C'est cependant très souvent là qu'est le point faible des adjudications. Il arrive fréquemment que des industriels, désireux d'obtenir une part dans les fournitures demandées, acceptent un rabais considérable sur le prix initial, et soumissionnent à des conditions qui seraient très onéreuses pour eux s'ils n'avaient pas l'espoir de trouver une compensation dans l'achat de la matière première. Cet espoir est le plus souvent déçu, d'abord parce que les échantillons-types sont précisément choisis parmi ceux qui présentent la plus grande résistance dynamométrique. et ensuite parce que, de toutes les épreuves, celles qui ont rapport à la solidité du tissu sont l'objet de l'examen le plus rigoureux et le moins sujet à contestation. Il ne s'agit pas là, en effet, d'une appréciation personnelle qui, comme la comparaison entre deux nuances, peut varier suivant les exigences particulières de tel ou tel examinateur : c'est la machine elle-même qui enregistre numériquement les résultats de l'essai, et ses indications ne sont pas susceptibles d'appel. Lorsqu'il ne s'agit que de la nuance, soit inexacte, soit trop claire ou trop foncée, on peut la plupart du temps y remédier par une retouche, mais quand la solidité du tissu est en jeu, il n'y a rien à faire. On ne saurait donc trop recommander aux industriels de veiller avec le plus grand soin sur ce point important. Ils y sont d'autant plus intéressés qu'il est plus difficile d'écouler dans leur clientèle ordinaire des tissus dont elle n'a pas l'emploi, et dont ils ne peuvent ensuite trouver la vente qu'au prix de rabais considérables et souvent ruineux.

Les tissus pour cravates militaires et pour cols marins doivent être teints en indigo pur. On les essaie par les procédés ordinaires (touches à l'acide nitrique), et quelquefois ébullition à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, qui ne doit pas faire baisser sensiblement la nuance.

La cravate militaire n'est pas, à l'usage, soumise à de trop rudes épreuves : des lavages modérés, un « repassage » par simple compression, avec le mode particulier et un peu primitif d'humectage par pulvérisation que se rappellent ceux qui ont passé par l'armée... ménagent assez bien le tissu et la couleur. Il n'en est pas de même du col des marins, soumis à toutes les intempéries, lavé souvent, empesé, et repassé au fer. On peut se demander, lorsqu'on assiste à une revue de matelots, si jamais de leur vie les cols ont eu une couleur vraiment uniforme. Tous les tons de bleu y sont représentés, depuis le « déblanchi » jusqu'au bleu marine. Cela rappelle les gammes savantes des Gobelins, qui, pour répondre aux exigences spéciales de la fabrication des tapisseries, ont quelquefois jusqu'à soixante tons.

Ce n'est pas qu'il manque de bleus solides : la *Revue générale des matières colorantes* a eu plus d'une fois l'occasion de signaler à ses lecteurs des bleus résistant infiniment mieux que l'indigo à la lumière et au lavage, et le gouvernement allemand les emploie maintenant pour ses matelots, à l'exclusion de tous autres; mais chez nous on n'en est pas encore arrivé là, et l'indigo est toujours exigé, probablement parce qu'il est plus facile à caractériser, et pour éviter de modifier les procédés d'essai.

Parmi les tissus teints pour fournitures militaires, il est encore un genre qui, étudié à fond, fournirait la matière d'un important article spécial : c'est le *Kaki*.

On sait que ce nom signifie *route* ou *poussière* : on cherche à donner aux vêtements des soldats coloniaux une couleur qui tranche le moins possible sur celle des routes des pays où ils ont à combattre, de telle sorte que suivant les pays, la nuance varie avec celle du sol. Comme le fait remarquer humoristiquement mon excellent collègue et ami, le Dr C. F. Göhring, il n'est guère possible de déterminer à l'avance le genre de couleur à adopter pour l'habillement des troupes : il serait nécessaire d'échantillonner au fur et à mesure, en envoyant chaque fois au teinturier un type du sol qu'elles foulent.

Le cahier des charges du ministère de la Guerre se ressent de cette variété et de cette incertitude. Ce cahier des charges est en effet un véritable palimpseste, et on peut prévoir le moment où l'étude de la paléographie sera indispensable aux teinturiers qui voudront le connaître à fond. Tout ce qui a rapport à la manière de s'assurer de la solidité de la teinture est surchargé, et, d'une fourniture à une autre, les indications sont absolument contradictoires.

Cela tient à ce que les tissus kaki peuvent, suivant les besoins, se teindre par des procédés très différents. Au début, les soldats anglais teignaient eux-mêmes leurs vêtements par le procédé primitif en usage chez les Hindous, c'est-à-dire par un simple trempage dans un bain de bouse de vache. La nuance variait forcément suivant le mode d'alimentation de ce ruminant, et ce genre de teinture présentait un certain nombre d'inconvénients sur lesquels il est inutile d'insister ; on le remplaça par la teinture à la chicorée torréfiée : c'est par ce moyen économique que nos ménagères des départements de l'Est teignent quelquefois les œufs de Pâques ; on l'emploie aussi pour teindre en chamois clair ou foncé les dentelles, les rideaux, etc. Mais à chaque lavage il fallait une teinture nouvelle ; on fit ensuite des teintures au cachou, aux couleurs artificielles, aux sels de chrome et fer mélangés, et plus récemment, aux couleurs diamine et aux couleurs au soufre. Chacune de ces couleurs a ses avantages et ses défauts ; les couleurs organiques ne présentent

pas toute la solidité exigée d'un tissu destiné à être souvent lavé plusieurs fois dans la même journée, et les couleurs métalliques, lorsqu'elles ne sont pas terminées avec soin, sont difficiles à coudre : les aiguilles se brisent et les coutures se déchirent.

Voici, autant que l'on peut les déchiffrer dans les conditions indiquées plus haut, les épreuves auxquelles les toiles kaki doivent être soumises :

Elles sont d'abord débouillies au savon, comme il a été dit pour les toiles teintes en cachou pâle, pour déterminer la perte de poids, qui ne doit pas atteindre 5 % du poids primitif, et la perte à la longueur ou à la largeur, où une différence de 4 % suffit pour entraîner le rejet et la flétrissure.

La toile est alors soumise aux épreuves ci-après, pour s'assurer de la qualité de la teinture :

A. *Épreuve au savon.* — Cette épreuve est éliminatoire. Dans 500 c. c. d'eau distillée, on fait dissoudre 8 gr. de savon blanc de Marseille à base d'huile d'olive et de qualité supérieure (1). On emplit la capsule de ce bain et on chauffe jusqu'à ébullition.

A ce moment on y plonge l'échantillon d'étoffe à essayer et on laisse bouillir pendant 5 minutes.

La couleur du tissu doit foncer. Si la nuance baisse, si légèrement que ce soit, le tissu est à rejeter, et il sera inutile de recourir à l'épreuve à l'acide.

B. *Épreuve à l'acide sulfurique.* — Plongé dans une solution d'acide sulfurique au dixième (une partie d'acide à 66° B. et 10 parties d'eau) que l'on porte à l'ébullition et qu'on maintient à cette température pendant 3 minutes, si après cette épreuve le tissu se décolore complètement, il doit être rejeté. Dans cette épreuve, et lorsque le tissu se décolore, le débouillis est vert, ou vert violacé (?). Si au contraire il ne se décolore que partiellement jusqu'à la nuance crème, il est acceptable. Et dans ce cas le débouillis sera jaune-brun.

Il s'agit évidemment ici du kaki à base d'oxydes métalliques ; les épreuves couvertes par le nouveau texte se rapportaient au kaki à base de cachou, et différaient dans les deux cas. Pour les tissus destinés aux confections civiles pour les colonies, on pratique souvent l'épreuve à l'eau de Javel, pour différencier le kaki au cachou du kaki métallique ; on y adjoint presque toujours une épreuve à l'acide citrique, pour déterminer, par une assimilation plus ou moins exacte, l'action de la sueur.

SUR UN NOUVEAU PROCÉDÉ DE DOSAGE DE L'ACIDE HYDROSULFUREUX DANS LES HYDROSULFITES ET DANS LEURS COMBINAISONS AVEC LA FORMALDÉHYDE

Par MM. A. SEYEWETZ et BLOCH.

L'acide hydrosulfureux et les hydrosulfites réduisent, comme on le sait, les sels haloïdes d'argent en donnant de l'argent métallique.

Ayant constaté que les produits de décomposition des hydrosulfites (sulfites, bisulfites, hyposulfites) sont sans action sur les sels haloïdes d'argent, ce qui n'a pas lieu pour les sels d'argent solubles (2), nous avons utilisé la réduction du chlorure d'argent (qui est le sel haloïde le plus facilement réductible) pour le dosage de l'acide hydrosulfureux dans les hydrosulfites.

Nous avons d'abord étudié la réaction sur le chlorure d'argent en suspension dans l'eau, en dissolvant, après réduction l'excès de sel d'argent dans l'ammoniaque.

Mais cette réaction n'étant pas très rapide, la méthode n'est pas suffisamment précise, car ce manque de rapidité favorise la décomposition de la solution d'hydrosulfite pendant le dosage.

En remplaçant le chlorure d'argent en suspension dans l'eau par une dissolution de ce corps dans un excès d'ammoniaque, nous avons supprimé cette difficulté, car nous avons pu obtenir une réduction immédiate et déduire du poids d'argent le titre de la solution d'hydrosulfite.

Afin de vérifier si la méthode donne des résultats constants, nous l'avons appliquée à des volumes croissants :

1° D'une même solution d'hydrosulfite de soude ;

2° de solutions de concentration variable.

Les solutions d'hydrosulfite ont été préparées avec de l'eau distillée bouillie, en se mettant le plus complètement possible à l'abri de l'oxydation à l'air. Aussitôt la solution préparée, on l'introduit dans la liqueur ammoniacale renfermant quatre à cinq fois la quantité de chlorure d'argent pouvant être réduite théoriquement : l'argent se précipite immédiatement. On le recueille, on le lave à l'eau ammoniacale, puis on le pèse après calcination. Nous avons con-

(1) Le savon désigné commercialement sous le nom de savon blanc de Marseille à l'huile d'olive contient 24 à 30 % d'eau, 10 à 14 % de matières minérales (cendres) et 60 à 62 % de matières organiques. L'alcali libre ne doit pas s'y trouver en proportion supérieure à 0,10 %, soit 1 gr. par kil.

(2) Les sels d'argent solubles donnent en effet du sulfure d'argent par décomposition de l'hyposulfite d'argent qui prend naissance avec les hyposulfites.

staté que ce précipité est bien constitué par de l'argent métallique pur. En effet, son poids ne varie pas sensiblement suivant qu'on le pèse sur filtre taré, après calcination à l'air, ou dans un courant d'hydrogène. Il est, en outre, totalement soluble dans l'acide nitrique étendu et froid (1).

En appliquant notre méthode de dosage à un échantillon d'hydrosulfite de soude anhydre concentré de la Badische Anilin, voici les résultats que nous avons trouvés :

Poids d'argent recueilli.

	Pour 5 c. c. de solution d'hydrosulfite.		Pour 10 c. c. de solution d'hydrosulfite.		Pour 20 c. c. d'hydrosulfite.	
	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.
Solution à 2 %	0,0949	0,0955	0,1912	0,1917	0,3818	0.3850
— à 4 %	0,1933	0,1943	0,3907	0,3927	0,7847	0,7858

Ces résultats sont suffisamment concordants pour qu'on considère la méthode comme exacte.

Les petites différences sont de l'ordre des erreurs pouvant provenir de la décomposition de l'hydrosulfite dans la préparation des solutions ou de l'homogénéité imparfaite d'un produit aussi facilement altérable.

Si l'on calcule la teneur de l'hydrosulfite en hydrosulfite de soude anhydre pur en admettant comme pour l'indigo qu'une molécule de $S^2O^4Na^2 + 2H^2O$ (Formule de Bernthsen) libère H^2, on aura l'équation suivante :

$$2AgCl + 4NH^3 + S^2O^4Na^2 + 2H^2O = 2NaCl + 2[SO^2(NH^4)^2] + Ag^2.$$

(1) *Nota.* — Pour nous mettre à l'abri des erreurs qui pourraient résulter de la présence des sulfures dans les produits de décomposition de l'hydrosulfite (les sulfures précipitant le chlorure d'argent ammoniacal), nous avons vérifié expérimentalement la possibilité de séparer le sulfure d'argent de l'argent métallique.

Dans ce but, nous avons ajouté un excès de chlorure d'argent ammoniacal, d'une part dans une solution d'hydrosulfite additionnée d'un volume connu d'une solution titrée de sulfure d'ammonium, d'autre part dans le même volume de sulfure d'ammonium non additionné d'hydrosulfite. Les produits de la réduction recueillis et lavés ont été traités par de l'acide nitrique froid étendu au 1/3 pour dissoudre l'argent, puis recueillis sur filtre, lavés et calcinés dans un courant d'hydrogène.

Voici les résultats :

Quantité d'argent trouvée.

1° Avec 5 c. c. de solution de sulfure seul... $0^{gr},1485$
2° Avec 5 c. c. de solution de sulfure — 20 c. c. de solution d'hydrosulfite 2 %..... $0^{gr},1503$

La faible différence entre ces deux résultats permet d'admettre que l'argent provenant de l'hydrosulfite s'est totalement dissous dans l'acide nitrique, et que le sulfure d'argent est resté insoluble.

Cette méthode de séparation, appliquée au dosage des sulfures dans de l'hydrosulfite en poudre concentré B. A. S. F. qui est resté exposé à l'air humide jusqu'à décomposition totale de l'acide hydrosulfureux, nous a montré, en faisant des prises d'essai à divers moments de la décomposition, qu'il ne se forme pas de sulfures.

En rapportant les résultats trouvés, à cette équation, on a les teneurs suivantes en hydrosulfite pur :

Teneur en hydrosulfite de soude anhydre pur ($S^2O^4Na^2$).

	Pour 5 c. c. d'hydrosulfite.		Pour 10 c. c. d'hydrosulfite.		Pour 20 c. c. d'hydrosulfite.	
	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.
Solution à 2 %	76,43	76,94	77,02	77,23	76,89	77,53
— à 4 %	77,84	78,25	78,67	79,06	79,01	79,13

Afin de voir si le dosage par le chlorure d'argent ammoniacal donne des résultats comparables à ceux fournis par la méthode habituelle au carmin d'indigo, nous avons titré par les deux procédés une solution d'hydrosulfite de soude à 2 % en opérant dans un courant d'hydrogène et observant toutes les précautions habituelles pour éviter l'oxydation par l'air de l'hydrosulfite. Les résultats obtenus dans le dosage avec le chlorure d'argent ammoniacal sont supérieurs à ceux que donne le titrage par le carmin d'indigo.

Nous avons également comparé notre méthode à celle qui utilise la réduction de l'oxyde de cuivre ammoniacal (1), en opérant dans un courant d'hydrogène, mais ce procédé donne des résultats beaucoup trop forts, l'oxyde de cuivre ammoniacal étant réduit par les produits de décomposition de l'hydrosulfite (bisulfite, hyposulfite).

Titrage des combinaisons d'hydrosulfite de soude et de formaldéhyde par le chlorure d'argent ammoniacal.

Le composé désigné dans le commerce sous le nom d'hyraldite, et que les travaux de Baumann, Thesmar et Frossard (2) ont montré être formé par un mélange en proportion variable d'hydrosulfite-formaldéhyde répondant à la formule $NaHSO^2 + CH^2O + 2H^2O$ (dans laquelle l'hydrosulfite répond à la formule de Schützenberger) et de bisulfite formaldéhyde $NaHSO^3 + CH^2O + H^2O$, ne peut pas être titré par le carmin d'indigo, comme l'hydrosulfite de soude. L'acide hydrosulfureux qu'elle contient n'exerce, en effet, son action réductrice que vers 80° et cette action n'est pas complète en solution neutre. En outre, en solution alcaline, la formaldéhyde décolore l'indigo à chaud. Enfin en solution acide la décoloration de l'indigo n'est pas nette.

MM. Baumann, Thesmar et Frossard ont titré l'hydrosulfite dans ces combinaisons par

(1) Schützenberger et Risler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. **12**, p. 1774 (1879). — A. Bernthsen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. **13**, p. 2281 (1880).

(2) *Revue des matières colorantes*, t. **8**, p. 353 (1904).

la réduction de l'oxyde de cuivre ammoniacal en opérant à la température de 55° dans un courant d'hydrogène, ainsi que par la liqueur d'iode, mais ces procédés ne sont applicables qu'en l'absence des produits de décomposition de l'hyraldite, tels que l'hyposulfite, le sulfite ou le bisulfite de soude.

Nous avons constaté que la solution aqueuse d'hyraldite ne réduit que lentement à froid la solution de chlorure d'argent ammoniacal, mais cette réduction est immédiate et complète vers 80°. La formaldéhyde est sans action sur le chlorure d'argent ammoniacal et se transforme comme dans le procédé à l'oxyde de cuivre ammoniacal en hexaméthylène-tétramine. On additionne la solution aqueuse d'hyraldite de quatre fois environ la quantité théorique de chlorure d'argent ammoniacal et on maintient le liquide pendant quatre à cinq minutes au voisinage de l'ébullition. On recueille ensuite l'argent et on le pèse comme dans le dosage des hydrosulfites.

Nous avons vérifié la méthode de titrage sur des solutions de concentration variable d'hyraldite C extra, de la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, en opérant sur des volumes croissants 5, 10 et 20 cm³ de solution. Voici les résultats obtenus :

Poids d'argent recueilli.

	Pour 5 c. c. d'hydrosulfite.		Pour 10 c. c. d'hydrosulfite.		Pour 20 c. c. d'hydrosulfite.	
	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.	N° 1.	N° 2.
Solution à 2 %.	0,1048	0,1054	0,2111	0,2111	0,4270	0.4260
— à 4 %.	»	»	0,4237	»	»	»

Si l'on suppose qu'une molécule d'hyraldite $SO^2HNa + CH^2O + 2H^2O$ réduit 2 AgCl, on trouve, d'après les poids d'argent précédents, une teneur variant entre 84,42 et 84,46, de combinaison : $SO^2HNa + CH^2O + 2H^2O$ pour 100 d'hyraldite C extra. Les résultats croissent légèrement avec la quantité d'hyraldite employée dans le titrage et avec la concentration des solutions, comme nous l'avions constaté déjà dans le dosage de l'hydrosulfite de soude.

En résumé, notre méthode de dosage est d'une exécution facile et donne, avec les produits commerciaux qui renferment tous des produits de décomposition de l'acide hydrosulfureux, des résultats plus précis que les méthodes par réduction de l'oxyde de cuivre ammoniacal ou du carmin d'indigo.

(École de chimie industrielle de Lyon.)

NOTE SUR LES RONGEANTS BLANC ET MULTICOLORES A L'HYDROSULFITE DE SOUDE (1)

Par MM. Lucien BAUMANN et Joseph FROSSARD.

Dans notre dernier pli (n° 1436, du 13/26 décembre 1903) concernant les rongeants colorés à l'hydrosulfite-formaldéhyde, nous mentionnions un rongeant alcalin à l'hydrosulfite de soude capable de ronger certains azoïques, tels que le grenat α-naphtylamine, le rouge β-naphtylamine, l'écarlate ortho-nitrophénétidine, et d'autres qui ne sont qu'imparfaitement enlevés par l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Ce rongeant, nommé blanc SN, se composait, en ses parties essentielles, d'hydrosulfite de soude exprimé, d'eau de gomme ordinaire, de soude caustique en poudre et de glycérine blanche. Nous recommandions de broyer soigneusement la couleur.

Grâce à divers perfectionnements, nous avons réussi à préparer une couleur contenant, sans broyage préalable, l'hydrosulfite de soude, sinon à l'état de dissolution parfaite, du moins dans un état de suspension impalpable et d'une finesse extrême, écartant tout danger d'encrassement des gravures. La condition principale pour la préparation d'une bonne couleur réside dans l'emploi d'un hydrosulfite de soude frais et aussi pur que possible, préparé, par exemple, d'après notre procédé décrit dans le pli 1438, du 13/26 décembre 1903.

Actuellement, nous préparons ce rongeant comme suit :

200 gr. glycérine blanche et
100 — eau sont additionnés de
200 gr. soude caustique sèche en poudre (1).

On ajoute après dissolution, à tiède :

500 — hydrosulfite de soude exprimé, mélange soigneusement, laisse reposer 4 à 6 h., puis encore
100 — eau de gomme épaisse.
1000

Cette couleur, tamisée avec soin, s'imprime parfaitement, même sur les tissus à surface lisse, tels que les satins mercerisés. Le blanc

(1) Pli cacheté n° 1495, déposé par la Société de la manufacture Émile Zundel au nom de MM. L. Baumann et J. Frossard [*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, décembre 1905 (paru en mars 1906), p. 421].

(1) Depuis quelque temps, pour des raisons d'économie, nous remplaçons la soude caustique sèche en poudre par la soude caustique en morceaux qui agit de la même façon, mais nécessite un léger chauffage pour terminer la dissolution.

obtenu, après 4 minutes de vaporisage, est d'une pureté parfaite.

On finit, en lavant et en savonnant comme d'ordinaire.

Rongeants colorés.

Par incorporation de matières colorantes appropriées au blanc SN, nous avons préparé une série de rongeants colorés. Parmi les rares colorants supportant sans décomposition l'action réductrice de l'hydrosulfite et se fixant en milieu fortement alcalin, nous avons choisi les plus résistants que nous indiquons ci-après.

Un *rose* vif s'obtient à l'aide de colorants du groupe des éosines, en particulier de la « *cyanonise soluble à l'alcool* », que l'on ajoute au rongeant blanc à l'état de dissolution phénolique.

Le *jaune* le plus solide est obtenu par le *flavanthrène G ou R* qui résiste parfaitement à l'hydrosulfite alcalin. La *thioflavine* S, la *chromine G* et la *chrysophéine* donnent également de beaux rongeages jaunes quoique d'une solidité de beaucoup inférieure. Il est nécessaire, contrairement au rongeant au flavanthrène, de broyer ces couleurs avant l'emploi.

Pour les rongeages *bleus*, on peut appliquer les gallocyanines, notamment la *phénocyanine*, la *chromocyanine*, le *violet moderne*, etc. Ces colorants, employés seuls ou mélangés, permettent d'obtenir toute la gamme des différents bleus, depuis les tons verdâtres jusqu'aux rougeâtres.

Le bleu indanthrène fournit également un rongeant bleu, mais qui n'est applicable que pour de petits objets. Dans les grandes surfaces, l'excès d'hydrosulfite semble détruire la plus grande partie du colorant, et l'endroit rongé devient gris-terne.

L'indigo peut aussi être incorporé au blanc SN et donne de bons rongeages. Cependant, cette couleur, formant cuve, s'oxyde avec la plus grande rapidité au contact de l'air, de sorte que, pratiquement, elle n'est guère employable.

Les *olives* s'obtiennent par le mélange des bleus avec le jaune flavanthrène. Ainsi, la phénocyanine additionnée de jaune flavanthrène donne, selon les proportions employées, des olives de nuances variées.

Il est à remarquer, comme un fait particulièrement curieux, que tous ces colorants se fixent parfaitement, sans addition d'aucun mordant. La leucobase, plus ou moins complètement dissoute dans la couleur, semble se dissoudre sur fibre lors du vaporisage, de sorte que l'oxydation effectuée au finissage provoque la précipitation sur fibre de la matière colorante insoluble qui adhère ainsi fortement au tissu.

Les couleurs, telles que nous les employons actuellement, sont préparées comme suit :

Rose NK.

50 cyanosine soluble à l'alcool, dissoudre à chaud dans
150 phénol, ajouter à
800 blanc SN.
1000

Violet NM.

40 violet moderne DH, bien empâter avec
60 eau tiède, puis
900 blanc SN.
1000

Jaune FA.

150 flavanthrène G en pâte.
850 blanc SN.
1000

Bleu FC.

40 phénocyanine V conc., bien empâté avec
60 eau tiède, puis
900 blanc SN.
1000

Olives LP à chiffres.

Le 1er chiffre indique le jaune FA.
Le 2e — bleu FC.

Il est recommandable d'ajouter de la benzine à ces couleurs, pour éviter la formation de carbonate de soude au contact de l'air.

L'enlevage s'effectue facilement par un vaporisage de 4 minutes. Il est avantageux d'employer de la vapeur fortement humide.

Le finissage de cet article est des plus simples. On passe au large à froid en chromate à 20 °/oo, lave et savonne à 60/70° C. Grâce à ce savonnage énergique, un chlorage ultérieur est inutile.

L'application la plus importante de ces rongeants alcalins consiste dans les enlevages sur grenat α-naphtylamine. Il est important, pour la bonne réussite de l'article, que les pièces préparées en β-naphtol ne séjournent pas trop longtemps avant leur développement en diazoïque.

Comme en témoignent les échantillons ci-joints (1), pris sur des pièces faites en grand, ce procédé fournit une marchandise irréprochable qui, comme bon marché et comme solidité surtout, surpasse de beaucoup tout ce qui a été fait jusqu'à ce jour dans ce genre d'articles.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

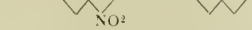
ENLEVAGE SUR GRENAT α-NAPHTYLAMINE AU MOYEN D'HYDROSULFITE DE SOUDE-FORMALDÉHYDE EN MILIEU NEUTRE (1)

Par MM. L. BAUMANN, G. THESMAR et A. HUG.

Dans notre pli cacheté n° 1530, du 19 mars-1er avril 1905, nous décrivions un rongeant blanc sur grenat α-naphtylamine composé dans ses parties essentielles de sulfoxylate de soude-formaldéhyde, de potasse caustique et d'un sel de fer, ce dernier déterminant par contact l'effet de rongeage recherché. Cette couleur donne en pratique de bons résultats, comme en témoignent les échantillons ci-inclus (2) pris sur des pièces de notre fabrication. Mais si, en effet, les tissus serrés, tels que le satin mercerisé, se laissent parfaitement ronger jusque dans les plus petits détails, le calicot, par contre, donne de mauvais résultats dans le cas de gravure fine, probablement par suite du coulage de la couleur fortement alcaline.

Cet inconvénient, aggravé des nombreux autres désagréments qu'occasionnent, en général, les couleurs d'impression alcalines, nous fit rechercher un moyen permettant d'effectuer l'enlevage du grenat α-naphtylamine sans le concours d'un alcali fort, c'est-à-dire dans un milieu neutre ou tout au plus faiblement alcalin.

Au cours des nombreux essais que nous avons entrepris sur le rongeage des azoïques, nous avions été frappés par l'action favorable que semble exercer, au point de vue de l'enlevage, la présence d'un groupe nitro dans le colorant azoïque. Ainsi, outre le rouge paranitraniline, le grenat paranitro-α-naphtylamine



par exemple, est rongé avec grande facilité par le blanc ordinaire à l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde (3), tandis que le grenat α-naphtylamine n'est que très peu attaqué. Nous fîmes donc la supposition que la présence d'un groupe nitro dans le rongeant pourrait peut-être contribuer à amorcer la réduction de l'azoïque, et nous fûmes amenés, de cette façon, à essayer des additions de nitrobenzène, de paranitraniline, de nitrite de soude, etc., au rongeant blanc ordinaire.

Nous avons ainsi pu constater le fait surprenant qu'en *milieu neutre*, le sulfoxylate de soude-formaldéhyde additionné d'un sel de fer puis de *nitrite de soude*, ronge avec la plus grande facilité le grenat α-naphtylamine.

Une addition supplémentaire de ricinate de soude et de citrate de soude à cette couleur est particulièrement favorable, ce dernier empêchant la précipitation du fer sur la fibre. Le ricinate de soude sert probablement à neutraliser l'acidité du sel de fer employé, acidité qui pourrait provoquer la décomposition du sulfoxylate-formaldéhyde. La présence d'alcali dans la couleur est également nusible et en diminue le pouvoir rongeant.

Comme sel de fer, le chlorure ferrique, quoique dérivant du sesquioxyde, nous a semblé préférable au sulfate ferreux du commerce qui contient souvent beaucoup d'impuretés, et dont la dissolution aqueuse donne une réaction fortement acide. Les deux sels employés en quantités équivalentes, donnent, d'ailleurs, des résultats à peu près identiques.

Une bonne couleur peut être préparée comme suit :

Blanc neutre AZ.

400	empois à l'amidon adragante épais (exempt d'acide).
400	rongalite C (BASF), dissoudre en chauffant faiblement, ajouter à froid :
80	ricinate de soude 50 %.
120	solution de citrate de fer.
1000	puis
32	solution de nitrite de soude 40 %.
1032	

Solution de citrate de fer.

16	chlorure ferrique solide.
48	eau chaude.
32	citrate de soude cristallisé.
24	glycérine.
120	

Cette couleur, grâce à sa neutralité, s'imprime à la perfection et ronge avec facilité le grenat α-naphtylamine, après 3 à 4 minutes de vaporisage, jusque dans les plus petits détails, et ceci indistinctement sur tous les genres de tissus.

Pour le finissage, on lave à fond, acide à 1° B. en acide sulfurique ou chlorhydrique avec ou sans addition d'acide oxalique, lave et savonne. Un chlorage ultérieur est inutile.

Des essais suivis sur le degré de stabilité du rongeant blanc n'ont pu être faits jusqu'à présent. Toutefois, la couleur semble se conserver sans décomposition à condition de ne pas être acide, l'acidité provoquant la mise en liberté d'acide nitreux. Au bout de deux jours de conservation, notre couleur n'avait rien perdu de son pouvoir rongeant.

L'effet rongeant est le même si, au lieu d'incorporer le nitrite dans la couleur, on

(1) Pli cacheté n° 1543, déposé à la Société industrielle de Mulhouse par MM. L. Baumann, G. Thesmar et A. Hug, manufacture Émile Zundel à Moscou.

(2) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle. (Voir *R. G. M. C.*, n° 111, 1er mars 1906, p. 70 et échantillons nos 42 à 46, pl. IV.)

(3) Le rongeage de cet azoïque avait été étudié par M. Frossard.

imprime le rongeant blanc exempt de nitrite sur grenat α-naphtylamine préparé avec ce produit. Une dissolution de nitrite de soude à raison de 4 gr. par litre semble donner les meilleurs résultats.

Outre son effet sur grenat α-naphtylamine, ce rongeant fournit un blanc irréprochable sur rouge paranitraline, orange chloranisidine, jaune ortho-nitroluidine, noir dianisidine, bistre chrysoïdine. Le puce benzidine et l'écarlate nitro-phénétidine se rongent bien, mais ne donnent pas un blanc aussi pur.

Rongeants colorés.

Pour obtenir des enlevages colorés d'après le procédé indiqué, on peut se servir, comme pour le rouge paranitraniline, des colorants basiques dissous dans le phénol que l'on ajoute, ainsi que le tannin, au rongeant blanc AZ. Pour obvier à l'inconvénient de la présence du fer, il suffit, au finissage, de donner un passage supplémentaire en solution tiède d'acide oxalique qui enlève complètement le fer et restitue tout son éclat à la laque tannique.

Les colorants de la classe des gallocyanines, tels que le violet moderne, etc., peuvent également ici être appliqués directement, sans addition de mordant.

Le noir réduit peut être imprimé sans inconvénient à côté du blanc AZ et supporte bien l'acidage. Dans le cas du rongeant blanc alcalin de notre pli précédent, ce noir n'est pas employable, son acidité empêchant le blanc de ronger.

RAPPORT SUR LES TRAVAUX PRÉCÉDENTS

Par M. Henri SCHMID (1).

Dans le pli cacheté n° 1437, du 2 janvier 1904, MM. Baumann, Thesmar et Frossard nous ont indiqué le moyen de ronger le grenat α-naphtylamine qui jusque-là avait résisté même à l'agent réducteur le plus puissant, à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Ce moyen, fondé sur l'emploi de l'hydrosulfite de soude additionné d'un excès de soude caustique et de glycérine, était le *rongeant alcalin*.

Comme l'alcali fixe en excès précipite l'hydrosulfite de soude de ses dissolutions et que, par conséquent, ce sel est insoluble dans un milieu caustique, la nouvelle couleur d'enlevage, malgré le broyage le plus scrupuleux, montrait l'inconvénient de ce genre de couleurs, d'encrasser la gravure.

Poussés par le désir de trouver une couleur exempte de ce défaut, MM. L. Baumann et J. Frossard ont pu constater que l'hydrosulfite sodique, à l'état fraîchement précipité et aussi pur que possible, donne, aussi en présence d'alcali, des pâtes d'impression d'une ténuité telle, que, même sans trituration préalable, elles s'impriment à la perfection.

Le nouveau blanc enlevage, consistant en hydrosulfite récemment préparé et exprimé, soude caustique, glycérine et eau de gomme, forme l'objet du pli 1495.

En outre, nous y trouvons les formules détaillées pour l'enluminage multicolore du bordeaux naphtylamine à l'aide de ce rongeant alcalin modifié.

La base des effets colorés bleu et violet est formée par phéno- et gallocyanines tels que phénocyanine V et violet moderne, qui sont imprimés à l'état de leuco soluble et qui adhèrent à la fibre sans le concours d'un mordant, grâce à leur insolubilité. L'élément jaune est le flavanthrène, qui sert aussi à transformer les bleus en olives. Les échantillons qu'on vous a soumis, genre enlevage à plusieurs couleurs, réalisés d'après ce principe, sont d'une parfaite exécution ; les teintes rivalisent comme vivacité avec celles des couleurs d'aniline.

Cependant, il faut avouer que le procédé indiqué par les chimistes moscovites pour préparer l'enlevage blanc, n'est pas à la portée de tout le monde. La plupart des établissements d'impression ne sont pas en situation de fabriquer eux-mêmes l'hydrosulfite de soude solide comme le fait la manufacture Zundel sur une grande échelle. La question de trouver un bon rongeant sur un grenat naphtylamine, susceptible d'une application commode et générale, était donc encore plus ou moins ouverte, et la solution satisfaisante en était d'autant plus désirable que la riche nuance de ce grenat, qui n'a jamais pu être atteinte par des substituts tel que le grenat d'amidoazotoluène, est, après le rouge paranitraniline, la plus estimée et la plus recherchée.

C'est encore de la maison Zundel que nous est venue cette solution. Elle est contenue dans le pli n° 1530, du 4 avril 1905, de MM. Baumann et Thesmar. Au lieu de partir de l'hydrosulfite de soude, les auteurs utilisent l'hydrosulfite-formaldéhyde, ou encore mieux le sulfoxylate sodique-formaldéhyde, qu'ils font agir en présence d'une solution de fer alcaline additionnée de glycérine.

Nous n'entrerons pas dans les détails de ce pli, sur lequel notre collègue, M. Cam. Favre, nous a fait un rapport, mais nous constatons seulement que ce procédé, quoiqu'il évite le danger d'encrassement, tout en fournissant des enlevages irréprochables, n'était pas encore satisfaisant aux yeux mêmes des inventeurs. Ces messieurs, en effet, auraient voulu écarter complètement l'alcali caustique de la couleur qui, pendant le travail, devient la source des ennuis connus causés par les couleurs forte-

(1) *Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1905, p. 429.

ment alcalines : le danger de coulage, surtout sur des tissus peu serrés, est le plus redoutable de ceux-ci.

On savait que parmi les couleurs azoïques insolubles, celles qui renferment le groupe nitro, tels que le rouge paranitraniline ou même le grenat naphtylamine à l'état nitré, offrent le moins de résistance à l'attaque de l'hydrosulfite-formaldéhyde ordinaire. La réflexion a donc donné l'idée aux chimistes de la maison Zundel de faire intervenir des dérivés d'oxydation inférieurs de l'azote dans la réaction d'enlevage sur bordeaux naphtylamine et dans le but d'en favoriser la destruction. Leurs essais, qui sont décrits dans le second pli dont j'ai l'honneur de vous entretenir, c'est-à-dire le pli n° 1543, ont été couronnés de succès : en ajoutant du nitrite de soude à une couleur d'enlevage au rongalite C, MM. Baumann, Thesmar et Frossard ont pu supprimer l'alcali et employer l'agent catalytique, le fer, sous forme de sel organique normal, sans porter préjudice au résultat final. En associant, en outre, au nitrite du ricinate alcalin de fonction neutralisante, on obtient dans le blanc neutre AZ une pâte neutre qui, n'étant plus sujette au coulage, s'imprime sur toute espèce de tissu et ronge le bordeaux dans toutes les finesses d'un dessin. J'ai répété cet essai et je vous en soumets le résultat; le blanc, obtenu par un passage au Mather-Platt, est parfait.

Le nouveau procédé d'enlevage, dont l'acquisition a été faite par la B. Anilin- et Sodafabrik et qui est en instance de brevet, ne s'applique pas seulement au bordeaux, mais peut encore être employé avantageusement à d'autres azoïques difficiles à enlever, tel que le bistre de chrysoïdine, etc.

Ce qui lui donne une valeur ultérieure, c'est la possibilité d'utiliser, pour l'enluminage multicolore, les colorants basiques fixables au tannin. On emploie en pratique les bleus méthylène, le bleu de Nil, l'auramine O et H, thioflavine T, les phosphines, rhéonines, rhodamines, et enfin les couleurs du groupe gallocyanine. Ses couleurs d'impression se conservent bien parfaitement pendant des semaines.

Les mêmes effets d'enlevage brillants et variés qui ont fait du rouge paranitraniline un superbe article moderne, sont donc aujourd'hui aussi aisément réalisables sur bordeaux, et la riche collection Robe que la manufacture Zundel vous soumet, fait preuve de l'utilité et de l'élégance de ce procédé. Je vous propose, Messieurs, d'insérer les deux nouveaux plis Zundel, suivis du présent rapport, dans les Bulletins de la Société.

NOUVELLES COULEURS

Bleus chlorazol brillant 8 B, 10 B, 12 B et R (*Read Holliday & Sons*).

(*Éch. n°s 46, 48, 50 et 52.*)

Cette série de bleus substantifs se distingue par le brillant des nuances et leur bonne solidité aux agents chimiques et à la lumière.

Leur teinture s'effectue sur bain de sel marin ou de sulfate de soude. Le traitement au sulfate de cuivre des marques 10 B et 12 B, n'augmente pas leur solidité; la marque 8 B devient plus solide mais aussi plus terne, par contre la marque reste bien brillante tout en devenant plus solide.

La solidité au lavage est très bonne, une teinture à 4 % ne dégorge que très légèrement sur les blancs.

Les bleus chlorazol 8 B, 10 B et 12 B, se laissent très bien ronger par l'hydrosulfite ou le chlorate; les bleus sont purs.

Noirs titan M, RB extra, RH extra, FF extra, DO extra, 2 D extra, DY extra (*Read Holliday & Sons*).

(*Éch. n°s 47, 49, 51 et 53.*)

La teinture du coton, avec ces noirs, s'effectue sur bain de sel marin et de sulfate de soude seul, ou de sulfate de soude et de carbonate de soude.

On teint si l'on veut un vieux bain, bien que l'on puisse épurer chaque bain. Pour les nuances claires, on entre le coton à tiède et monte à l'ébullition en une demi-heure, on continue le bouillon pendant une autre demi-heure. Pour les nuances foncées on entre au bouillon.

Le lin se teint sur bain de sulfate de soude et de savon.

Le jute se teint comme sur bain de sulfate de soude (25 à 40 %) additionné de 1/2 % soude calcinée.

Les noirs Titan s'appliquent moins à la mi-laine. Sur bain de sulfate de soude, 40 % pour nuances corsées. On entre à froid et monte en une demi-heure au bouillon que l'on maintient encore 1/2 heure. Si le noir ne monte pas assez sur le coton, on arrête la vapeur en refroidissant la couleur couvrant le coton.

On peut employer les noirs Titan pour couvrir à froid les effets de coton dans les mi-laine. On se sert pour cela d'une machine à laver, le bain étant rendu légèrement alcalin par un peu de soude calcaire et de sulfate de soude. On ne dépasse pas 40° C.

Indigo pyrogène 5 G (*Société ind. chim. Bâle*).

(*Éch. n° 54.*)

Suite des colorants pyrogènes (Voir *R. G. M. C.*, t. VIII, n° 88, 1er avril 1904), dont il possède les qualités de solidité au lavage, au foulon, aux acides et à la lumière. La résistance au chlore laisse à désirer.

Indigo katiguène G extra (*F. f. v. F. Bayer*). (*Éch. n° 55.*)

Cette couleur katiguène fait suite aux précédentes marques de cette importante série; sa nuance est plus verdâtre que celle de l'Indigo katiguène B extra (*R. G. M. C.*, t. V, n° 60, déc. 1901, p. 300, éch. n°s 102 à 109). Il est recommandé pour la teinture du coton en bourre et en filés destiné aux articles de tissage en couleurs; il s'applique aussi à la teinture du lin et mi-lin destiné aux cottes d'ouvriers.

L'échantillon n° 55 a été teint avec 0,5 % de colorant sur bain de :

1 % sulfure de sodium.
1 — glucose.
1 — soude calcinée.
10 — sulfate de soude cristal.

Pour les nuances foncées, on emploie :

	Bain neuf.	Bain vieux.
Sulfate de sodium.....	20 %	12 %
Glucose.....	10 —	6 —
Soude calcinée.....	6 —	1 —
Sulfate de soude crist .	60 —	10 —
Indigo katiguène G....	10 —	6 —

Noirs acides au chrome B, G et R (*Soc. ind. Chim. Bâle*). (*Éch. n°s 56 et 57.*)

Colorants destinés à la teinture de la laine Renaissance carbonisée en réservant les effets de coton ou de soie dans la teinture en pièces. Leur solidité au lavage, à la sueur, à la lumière et au décatissage est satisfaisante; au foulon la résistance est moins bonne.

On teint la laine en pièce, avec des fils coton formant effet, avec 5 % de noir acide au chrome G et addition de :

10 % sulfate de soude cristallisé.
4 — acide acétique.

laisse bouillir pendant une heure et ajoute :

2 % d'acide sulfurique.

Après 1/4 à 1/2 heure, on chrome avec :

2 % de bichromate pendant 3/4 d'heure à 1 heure au bouillon.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 7 février 1906.*

Rectification au procès-verbal du 3 janvier à l'article 1 (Réserve sous blanc et couleurs enlevage sur diazoïques, de M. Fritz Pollak). La recette est incomplètement reproduite, la voici dans son intégrité.

100 bichromate de soude.
76 soude caustique.
160 eau.
140 chlorate de soude.
60 chlorure d'ammonium.
240 british gum.
40 huile cirée.
20 essence de térébenthine.
240 acétate d'alumine 15° B.
1000

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Félix Binder, Léon Bloch, Jos. Dépierre, Camille Favre, G. Forel, G. Jæglé, Ernest Keller, Em. Nœlting, Henri Schmid, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, G. Wyss, Ferd. Oswald; total, 14 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après la rectification indiquée au sommaire.

1. *Rouge de nitrosamine développé par vaporisage, à imprimer simultanément avec les couleurs au soufre et l'indigo.* — M. Cam. Favre, dans sa note, décrit une fabrication sur tissu blanc et une autre sur tissu préparé :

Sur tissu blanc, il imprime une couleur renfermant la nitrosamine, du β-naphtol *R* + soude caustique et sulforicinate, on y ajoute de l'oxalate d'ammoniaque pour développer le rouge par un vaporisage de deux minutes.

Cette couleur se conservant mal, l'auteur mordance les pièces en oxalate d'ammoniaque et renforce la soude caustique dans sa couleur.

De beaux échantillons accompagnent ce travail, dont le comité vote l'impression au Bulletin.

2. *Matières colorantes nouvelles se fixant sur mordants métalliques.* Pli cacheté N° 797, du 1er octobre 1894. E. Ehrmann. — M. Ch. Vaucher lit un rapport favorable concluant à l'impression du pli cacheté, suivi de celle du rapport.

Le comité approuve ces conclusions et vote l'impression demandée.

3. *Couleurs avec addition de phénol pour impression sur laine.* Pli cacheté N° 1411, du 13 août 1903, Justin-Mueller. — Le rapport de M. Henri Grosheintz sur cette question conclut à l'impression du pli cacheté et du rapport au Bulletin. — Approuvé.

4. *Blanchiment en boyaux des tissus de coton*, ouvrage de M. C.-F. Theis. — Le rapport de M. Bloch est approuvé par le comité, qui en vote l'impression au procès-verbal.

5. *Réserve sous blanc et couleurs enlevage sur diazoïques.* Pli cacheté, N° 1557, du 18 août 1905, F. Pollak. — Le comité décide le dépôt du pli aux archives et la publication au Bulletin du rapport de M. Henri Schmid.

6. *Réserve d'effets de laine blanche ou colorée sous teinture en noir d'aniline* dans l'article flanelle coton mélangé de fils de laine ou de mohair. Plis cachetés N° 1345, du 21 janvier 1904, et N° 1519, du 10 janvier 1905. — M. Paul Wengraf plaque, sur le tissu non chloré, un noir d'aniline au foulard qui réserve la laine et ne teint que le coton.

Dans son deuxième pli cacheté, il indique le moyen de teindre la laine en diverses couleurs sans affecter le coton avant le plaquage en noir.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. L. Bloch.

7. *Blanchiment continu au large.* Concours au prix. — Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Zundel, maison Scheurer, Lauth et Cie, à Thann.

8. *Brevets.* — M. Bloch rend compte au comité de l'examen qu'il a fait en commun avec MM. Henri Schmid et Bœringer, de la lettre de l'Office national de la propriété industrielle.

Les rapporteurs pensent qu'il y aurait lieu de ne s'abonner qu'aux chapitres qui intéressent notre région industrielle.

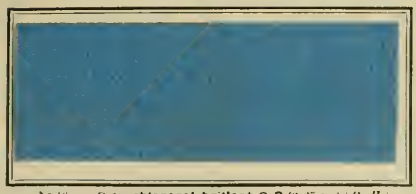
9. *Synthèse du morin.* — M. Nœlting communique au comité, au nom de MM. de Kostanecki, Lampe et Tambor, que la synthèse du morin, la matière colorante du bois jaune, vient d'être réalisée par eux.

La méthode suivie a été la même que pour la *quer-*

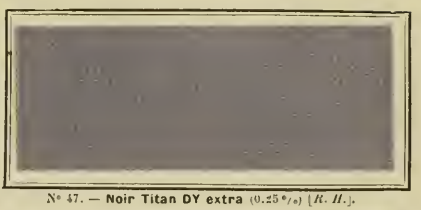
REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

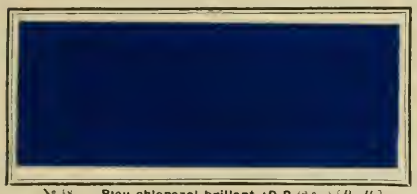
Tome IX. — N° 112 CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 5 1er Avril 1906.



N° 46. — **Bleu chlorazol brillant 8 B** (0,25 °/₀) [*R. H.*].



N° 47. — **Noir Titan DY extra** (0,25 °/₀) [*R. H.*].

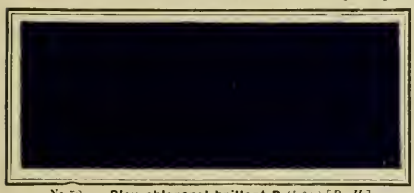


N° 48. — **Bleu chlorazol brillant 10 B** (2 °/₀) [*R. H.*].

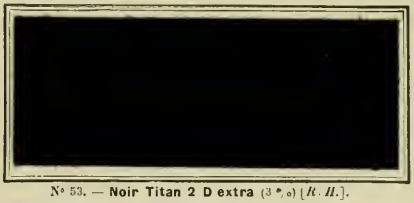
N° 49. — **Noir Titan M** (0,25 °/₀) [*R. H.*].

N° 50. — **Bleu chlorazol brillant 12 B** (2 °/₀) [*R. H.*].

N° 51. — **Noir Titan FF extra** (0,75 °/₀) [*R. H.*].



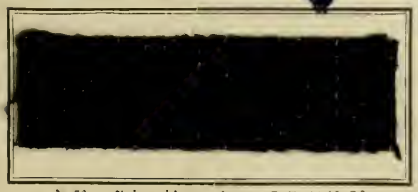
N° 52. — **Bleu chlorazol brillant R** (4 °/₀) [*R. H.*].



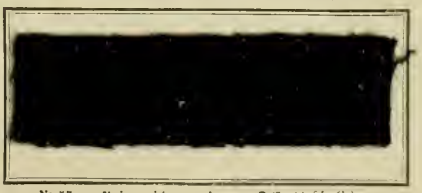
N° 53. — **Noir Titan 2 D extra** (3 °/₀) [*R. H.*].

N° 54. — **Indigo pyrogène 5 G** (10 [illegible] *C.*].

N° 55. — **Indigo katiguène G extra** [*By.*].



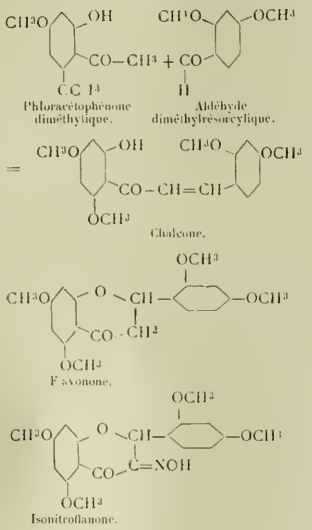
N° 56. — **Noir acide au chrome R** (5 °/₀) [*I. C.*].



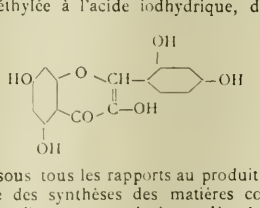
N° 57. — **Noir acide au chrome B** (5 °/₀) [*I. C.*].

cétine, mais l'exécution du travail a été retardée par des difficultés très grandes d'ordre expérimental.

Le schéma suivant montre les diverses phases de la réaction :



Celle-ci, traitée d'abord à l'acide sulfurique dilué, puis déméthylée à l'acide iodhydrique, donne le *morin*



identique sous tous les rapports au produit naturel.

La série des synthèses des matières colorantes jaunes naturelles se trouve ainsi complète. Le comité félicite vivement les auteurs de cette nouvelle découverte.

10. *La grande industrie tinctoriale*, par François J.-G. Beltzer. — Ce nouveau livre figure sur le bureau. C'est un don de l'auteur, qui sera remercié.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

ROUEN. — *Séance du 9 février 1906.*

Sont présents : MM. E. Blondel, vice-président; Ch. Reber, Michel, R. Blondel, Dutoit, Lecœur, Houzeau, A. Dubosc, Baumann, R. Kœchlin, Gasly.

Absents et excusés : MM. J. Reber, président; G.-A. Le Roy, G. Masure. M. Balanche s'est fait excuser également pour cause d'indisposition.

Le blanchissage et l'apprêt du linge, par Louis Verefel. (Ouvrage offert par la *Revue des matières colorantes*). — Suivant le désir exprimé par cette Revue, une petite note sera rédigée sur cet ouvrage par deux de nos collègues, qui ont bien voulu se charger de l'examen de cette brochure et sera insérée dans la partie bibliographique du Bulletin.

Lecture est donnée des plis cachetés de M. Le Roy, ouverts en dernière séance générale.

1° Pli cacheté n° 456, en date du 25 janvier 1896, sur un procédé d'utilisation des gommes ou produits solides résiduaires de la distillation industrielle des pétroles. Le comité décide de soumettre ce pli à son auteur avant d'en ordonner la publication.

2° Pli cacheté n° 455, même date, sur un procédé nouveau de fabrication des nitrites alcalins. Ce procédé repose sur la réaction du carbure de calcium sur les nitrates. Le comité demande la publication de ce pli au Bulletin.

M. le Président donne ensuite lecture de la lettre suivante de notre collègue M. Bulard, de Moscou :

Moscou, le 12/25 janvier 1906.

« Monsieur le Président du Comité de chimie de la Société industrielle de Rouen.

« Je me permets d'appeler votre attention bienveillante sur un article de M. Ch. Sunder « *sur le rongeage du bleu cuvé à l'oxalate de chaux* » qui a paru dans le numéro de janvier de la « Revue générale des matières colorantes », et de vous communiquer quelques réflexions qu'il m'a inspirées.

« Nous voyons, dans cet article, que la question de l'oxalate de chaux dans le rongeant au chromate « *a été discutée dans les séances de la Société industrielle d'Ivanowo-Woznessenck* », et M. Sunder cite les avis des divers chimistes, membres de la Société. Ces avis sont différents, suivant les points de vue où se sont placés leurs auteurs et, aussi, suivant les conditions dans lesquelles ils se trouvaient; mais, précisément, cette différence les rend plus intéressants, et l'on sent que le choc de ces diverses idées ne peut qu'être favorable à l'élucidation des différents termes de la question et à sa mise au point.

« Cet état de choses m'a causé une certaine satisfaction; il ne pouvait, en effet, m'être que très agréable de voir la pratique se prononcer sur un procédé dont j'avais bien pu énoncer les conditions générales, mais que les circonstances ne m'avaient pas permis de suivre dans la pratique en grand. Sous ce rapport, les avis judicieux des divers chimistes, membres de la Société industrielle d'Ivanowo, sont d'un haut intérêt, et cet intérêt est encore, augmenté par le fait que leurs opinions ont pour interprète un homme de la valeur industrielle de M. Ch. Sunder

« Tout cela est très bien; mais, vous le savez, l'homme n'est jamais content; c'est même, une de ses qualités essentielles. Je suis très satisfait du mouvement que les chimistes de la Société industrielle d'Ivanowo ont organisé autour du procédé de rongeage au chromate, en présence de l'oxalate de chaux, mais je le serais encore plus, si les chimistes de la Société Industrielle de Rouen voulaient bien y participer. On dit, quelquefois, que Ivanowo est le Rouen de la Russie; or, la Société industrielle de Rouen a su fournir assez de modèles à celle d'Ivanowo pour pouvoir, une fois, suivre l'exemple que lui donne, aujourd'hui, sa jeune sœur du pays des steppes.

« Ne croyez pas qu'en formulant ce souhait, je sois guidé par la recherche d'une vaine gloriole; non, car tout en estimant très haut la faveur d'être discuté par les chimistes de notre Société, — et je l'estime assez pour regretter, profondément, de n'avoir pas su m'y prendre, dans le temps, de façon à ce que mon travail sur « *les enlevages au chromate en présence des oxalates alcalins* », fût inséré dans le Bulletin, comme c'était ma pensée, en l'écrivant, —

je suis, dis-je, surtout pénétré de l'idée que, de cette discussion, il peut résulter pour ce travail une plus grande somme d'utilité.

« J'ai absolument foi dans l'avenir du procédé de rongeage au chromate en présence de l'oxalate de chaux, mais, comme je le lui disais plus haut, les circonstances ne m'ont pas permis d'en suivre tous les détails dans une fabrication en grand. Bien des points sont restés, pour moi, obscurs, que d'autres auront, sans doute, la satisfaction d'éclaircir. L'économie semble devoir être plus grande que ne l'ont trouvée les chimistes d'Ivanowo; la qualité supérieure du blanc paraît acquise; l'attaque moindre du tissu est encore controversée; mais il faudrait voir confirmer mon assertion, que la nuance du fond est beaucoup mieux conservée que par l'ancien mode; enfin, il faudrait savoir pendant combien de temps le bain d'acide sulfurique seul pourra se conserver, en donnant une fabrication irréprochable. Cette question est des plus importantes et c'est elle, entre autres, qui permettra d'établir l'économie du procédé. Les auteurs, qui ont traité de l'enlevage au chromate, ont toujours parlé du passage en acide comme d'une chose des plus simples; ils énoncent comment est composé le bain, le temps que le tissu doit y séjourner, la température, et c'est tout. Le lecteur peut s'imaginer qu'à la condition d'un « renourrissage » convenable, on peut indéfiniment opérer dans ce bain le passage de la marchandise; or, il n'en est rien; et les chimistes, qui ont eu à s'occuper de cette fabrication, surtout en quantités importantes, savent qu'au bout du passage d'un certain nombre de pièces, plus ou moins grand suivant que le dessin est moins ou plus chargé, le bain s'altère, il prend de plus en plus une couleur cachou foncé; il perd la qualité précieuse, qu'il avait au début, de donner des blancs purs et des couleurs vives. Des additions énergiques d'acide oxalique ne parviennent qu'imparfaitement à le ranimer un peu et, finalement, on doit, en totalité ou en grande partie, le renouveler si l'on ne veut compromettre la fabrication.

« Sans entrer dans beaucoup de détails qui me mèneraient trop loin, je vais donner, comme exemple, quelques chiffres extraits de ma pratique, dans une fabrique faisant de ce genre sa spécialité.

« La marchandise était passée, à deux largeurs, pendant 30 secondes, à la température de + 60-65° C. dans une cuve plombée de 2400 lit. de capacité, et les 2/3 du bain étaient renouvelés, après le passage de 160 pièces, d'environ 42 mètres, de la façon suivante :

« Dans la cuve :

1 200 lit. eau.
80 kil. acide sulfurique 66°.
8 — acide oxalique.

« Dans un vase spécial pour l'alimentation :

600 lit. eau.
24 kil. acide sulfurique 66°.
24 — acide oxalique.

« De ces chiffres il ressort qu'au début de l'opération, le bain initial était monté à raison de *66 gr. 66* d'acide sulfurique, et *6 gr. 66* d'acide oxalique, par litre, proportion parfaitement suffisante pour le commencement; tandis que le bain d'alimentation, destiné à réparer la perte causée par le passage de la marchandise, était, lui, garni à raison de 40 gr. acide sulfurique et 40 gr. acide oxalique par litre. On obtenait, ainsi, une augmentation successive de l'acide oxalique, précisément au moment où sa présence devenait de plus en plus nécessaire. Après le passage de 460 pièces, on arrêtait l'opération, vidait les 2/3 du bain, qu'on remontait à neuf, comme il est décrit plus haut. De cette façon, les premières et les dernières pièces étaient sensiblement pareilles, mais on ne pouvait, sans inconvénient, aller plus loin. Somme toute, en additionnant les diverses quantités, on trouve que, surtout par suite de la nécessité de renouveler les bains, on a employé, pour les 160 pièces, 80 + 24 = 104 kilos acide sulfurique et 8 + 24 = 32 kilos acide oxalique; soit pour une pièce, 650 grammes acide sulfurique et 200 grammes acide oxalique. Tous les nombreux essais que j'avais faits pour améliorer cette situation étaient demeurés sans résultat.

« On voit de suite, par cet exemple, que si, par l'emploi de l'oxalate de chaux dans la couleur, le bain d'acide sulfurique seul pouvait être mené aussi loin que le bain sulfurique-oxalique précédent, l'économie obtenue serait de beaucoup plus grande que celle indiquée par les chimistes d'Ivanowo. Il resterait encore une grande économie, même si l'on devait notablement diminuer la quantité de pièces à passer dans ce bain; c'est dans le bain acide que l'acide oxalique coûte cher; dans la couleur il ne coûte presque rien, 25 grammes environ par pièce, comme l'a montré M. Sunder.

« Voilà, Monsieur le Président, quelques-uns des problèmes sur lesquels je me permets d'appeler l'attention de nos collègues du Comité de chimie de la Société industrielle, persuadé que, de leur discussion, comme de celle des chimistes de la Société industrielle d'Ivanowo, il devra en résulter un avantage sérieux pour l'intérêt général. Ce n'est, du reste, pas un exemple isolé qu'a donné cette dernière société. Une discussion en séance et la consignation au procès-verbal des diverses opinions exprimées par les membres, sont choses très fréquentes dans les sociétés scientifiques ou techniques d'Angleterre, et même chez nous, en France, dans les sociétés de médecine, de chirurgie et autres. Je crois que cette pratique ne pourrait que rehausser encore le lustre des séances du Comité, et c'est ce qui confirme mon espoir de voir ma proposition accueillie favorablement.

« Avant de finir cette lettre que vous trouverez, bien sûr, trop longue, je tiens cependant à protester contre un oubli qui a dû se glisser dans l'article de M. Ch. Sunder, et que je lui ai, du reste, signalé. En me consacrant quelques lignes très flatteuses au sujet du procédé à l'oxalate de chaux, il a oublié de signaler la part magistrale qui en revient à M. Maurice Prud'homme qui, par son travail si remarquable sur l'oxalate neutre de potasse, a ouvert la voie qui devait m'y conduire. Je trouve qu'il m'appartenait de réparer cet oubli.

« Je profite de ma lettre pour affirmer, une fois de plus, mon dévouement aux intérêts de notre chère Société, et c'est dans ces sentiments que je vous prie, Monsieur le Président, de vouloir bien agréer l'assurance de ma considération la plus distinguée.

« ACHILLE BULARD. »

La discussion de cette intéressante note est remise, vu son importance, à la prochaine séance du comité.

M. E. Blondel se dit autorisé à annoncer, dès aujourd'hui, officieusement, l'heureuse nouvelle suivante :

Un de nos collègues, membre de la Société depuis

30 ans, inscrit au Comité de chimie depuis 1881, a décidé, dans un but essentiellement philanthropique, de faire don à la Société d'une somme de 400 francs par an, destinée à secourir un ou plusieurs chimistes dans la gêne par suite de revers, ou n'ayant pas assez de ressources pour continuer des travaux entrepris. Cette somme sera, suivant la volonté du donateur, allouée sur la proposition du Comité de chimie. Une disposition testamentaire léguera à la Société un capital de 20 000 francs dont la rente recevra la même affectation. Le comité applaudit à cette belle pensée de notre collègue et adresse à l'unanimité ses plus vifs remerciements au généreux donateur dont le nom sera révélé par M. Blondel en prochaine séance générale.

M. R. Blondel fait ensuite une communication sur l'analyse du sulfure de sodium commercial. L'originalité du procédé, qui est dû à M. Battegay, chimiste à Mulhouse, consiste dans la facilité de titrer directement le sulfure en présence des hyposulfites et autres impuretés des sulfures industriels. On commence par saturer par l'acide acétique l'alcali libre, on verse ensuite une solution titrée de sulfate de zinc; la fin de la réaction est annoncée par des touches sur du papier imbibé de sulfate de cadmium; la précipitation du sulfure de zinc est complète quand on n'obtient plus la moindre coloration jaune. Il n'est pas besoin de faire ressortir les avantages de cette methode sur l'ancien procédé de tituration à l'iode. Des remerciements sont adressés à M. R. Blondel. Lecture de cette note est ordonnée en séance générale, ainsi que l'impression dans la partie bibliographique du Bulletin.

La séance est levée à 6 h. 1/2.

Séance du 23 février 1906.

Sont présents : MM. E. Blondel, M. Lecœur, Balanche, Michel, L. Rouen, Demarteau, Casly, G.-A. Le Roy, G. Masure, R. Blondel, O. Piequet, M. Dutoit.

Absents et excusés : MM. Reber père et Ch. Reber.

La séance est ouverte à 5 h. 1/4 sous la présidence de M. E. Blondel.

L'ordre du jour appelle la lecture du rapport de M. O. Piequet sur le *Traité des applications de la chimie* de M. J. Garçon, présenté pour le prix de l'Exposition.

M. Piequet, après un intéressant préambule sur la nécessité de développer en France l'enseignement pratique qui permettra au jeune chimiste de rendre, dès sa sortie de l'école, des services réels à l'industriel, démontre de quelle utilité sont pour cette éducation pratique les ouvrages de chimie appliqués à l'industrie. Les livres scientifiques ne manquent certes pas en France, mais pour ce qui est du domaine de l'industrie, nous sommes encore le plus souvent tributaires des gazettes et des livres allemands. L'ouvrage présenté à la Société par M. Jules Garçon est essentiellement un de ces livres. L'auteur y a réuni ou mieux condensé d'une façon extraordinairement complète et heureuse les documents scientifiques et industriels les plus intéressants et les plus divers, les résultats des travaux et des recherches faites dans tous les pays. De cet ouvrage, une partie seulement est imprimée; la partie concernant la chimie du carbone est manuscrite et l'auteur compte sur l'appui de notre Société pour aider à son impression. Le rapporteur conclut en demandant, au nom de la commission, que le prix de l'Exposition de 1884 soit accordé à l'auteur de ce remarquable ouvrage.

M. Blondel remercie M. Piequet et met aux voix les conclusions de son rapport, qui sont adoptées à l'unanimité. Un tirage à part de 50 exemplaires est demandé pour l'Auteur.

La commission pour l'attribution du prix d'Intérêt général est appelée à donner son avis sur la demande de M. V. Steiner. M. E. Blondel dit qu'il est de notoriété publique que M. V. Steiner exploite effectivement une industrie, unique en Normandie : celle de la fabrication des matières colorantes et de la rectification de la benzine. Un membre de la commission fait cependant observer que cette industrie n'est pas absolument nouvelle dans notre contrée : il a existé à la Poterie (près Rouen), il y a une trentaine d'années, une usine de fabrication de matières colorantes de la rosaniline, ainsi que des phtaléines, acide éosique, acide picrique, etc. (Établissements Casthelaz). Le Comité, bien que favorable à la demande de M. V. Steiner, est d'avis, avant de prendre une décision, de lui donner connaissance de ces observations.

M. G.-A. Le Roy présente au comité des spécimens de nouveaux ustensiles de laboratoire en quartz (silice) fondu, livrés actuellement par la maison Poulenc. Cette sorte de verre, qui est de fabrication allemande, jouit de la remarquable propriété de résister aux brusques changements de température : l'expérience en est faite par M. Le Roy devant le comité.

Un petit ballon en cette substance, porté au rouge, peut être impunément plongé dans l'eau froide. M. Le Roy rédigera à ce sujet une petite note pour la séance générale. Remerciements.

L'heure étant avancée, la discussion de la lettre de M. Bulard est remise à la prochaine réunion.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

BLEU MÉTHYLÈNE (Dosage par le) des composés aromatiques amino et oxy-sulfonés, par MM. **W. VAUBEL** et **E. BARTELT** (*Zeits. Farben-Industrie*, 1906, p. 21).

MM. Pelet et Garuti ont montré qu'on pouvait titrer le bleu méthylène au moyen d'une solution de certains colorants acides, ponceau cristallisé, carmin, orange-pyramine et brun-coton (1). Les auteurs ont étendu ces recherches et obtenu les résultats suivants :

	Bleu méthylène.	OH	SO^3Na
	—	—	—
Ponceau brillant.....	2	1	3
Roccelline.....	1	1	1
Orange crocéine.....	1	1	1
Ponceau cristal.....	2	1	2

Une molécule de bleu méthylène se fixe dans le cas où le colorant renferme un SO^3Na : il s'en fixe deux dans le cas où le colorant renferme deux ou plus de deux groupes sulfo.

(1) *R. G. M. C.*, 1905, p. 106.

Voici les résultats obtenus avec les amines ou les phénols aromatiques sulfonés : 1 molécule d'acide aminonaphtalène sulfonique se combine au nombre de molécules de bleu méthylène suivantes :

NH^2	NH^2	SO^3H	SO^3H	Bleu méthylène.
—	—	—	—	—
1	0	4	0	1
1	6	4	0	1/2
1	0	3	8	1 environ.

Pour les dérivés oxy, on a trouvé :

OH	SO^3H	Bleu méthylène.
—	—	—
2	6	1/2 environ.

On voit donc que le bleu méthylène ne donne de composés insolubles qu'avec peu de dérivés de la série du naphtalène. La présence d'un groupe N=N, comme dans les colorants cités plus haut, a donc une influence sur l'insolubilité des combinaisons avec le bleu méthylène.

R.

PRODUITS CHIMIQUES

ACIDE NITRIQUE, par l'azote de l'air (*Chem. Zeits.*, 1906, p. 24).

Il vient de se fonder à Christiania, au capital de 7 millions de kroner, la Société norvégienne par actions hydro-électrique de l'azote, pour préparer l'acide nitrique au moyen de l'azote de l'air, d'après les procédés de MM. Birkeland et Eyde. Le capital a été souscrit en Norvège, Allemagne, Russie, Danemark, Suède, mais surtout en France.

Le procédé consiste à faire passer par des tours de condensation les vapeurs nitreuses provenant de l'action de l'arc voltaïque sur l'air atmosphérique ; elles s'y transforment en acide nitrique qu'on convertit au moyen de la chaux en nitrate de calcium, renfermant 13 % d'azote et constituant un excellent engrais. On produit aussi du nitrite, corps fort employé dans la fabrication des couleurs artificielles.

R.

ACIDE NITRIQUE et nitrates au moyen de l'azote de l'air (*Zeits. angew. Chem.*, 1906, p. 37).

Le procédé de Birkeland et Eyde pour la fabrication des nitrates destinés aux engrais, a pris déjà un grand développement industriel, et toute une série de grandes chutes d'eau du sud de la Norvège sont destinées à le mettre en œuvre.

La méthode de Bradley et Lovejoy (Brev. amér. 709687) pour oxyder électriquement l'azote de l'air, fait passer un arc électrique de courte durée entre deux séries d'électrodes de platine rotatives. L'utilisation de l'énergie électrique doit être intégrale ; mais, pour la marche en grand, il faut un très grand nombre d'appareils, et chaque four ne traite que 300 litres d'air par minute. La fabrique établie aux chutes du Niagara, d'après ce système, en reste encore à la période d'essais.

Birkeland et Eyde utilisent aussi l'arc voltaïque, mais d'une manière qui permet d'oxyder de grandes quantités d'air dans de petits appareils. Si l'on introduit un conducteur de courant horizontal dans un champ magnétique, il est projeté en haut ou en bas, suivant la direction du courant. Ce phénomène se produit rapidement et facilement, en particulier quand l'arc voltaïque fonctionne comme conducteur de courant. En employant un courant alternatif, les arcs alternatifs sont projetés des deux côtés avec une vitesse de 100 mètres à la seconde et donnent naissance à un arc électrique large et en forme de disque. Avec des électrodes en cuivre mince et avec une force de 1000 chevaux, on obtient un arc en disque de 1,8 mèt. de diamètre. Les générateurs de l'arc sont à l'intérieur de fours en terre réfractaire, dont l'ouverture est large de 7 à 8 centim. avec un diamètre de 2 mèt. Des deux côtés de l'arc, l'air est amené au contact de la flamme et est aspiré sur la périphérie, chargé de vapeurs nitreuses.

Dès 1893, des essais avec un petit four de laboratoire de 3 chevaux établissaient la possibilité du procédé ; la même année, des recherches étaient faites sur une plus grande échelle, avec un four de 10 à 20 chevaux, dans l'usine électrique norvégienne de Frognerkilen, près de Christiania. On reconnaissait rapidement que la méthode est pratique, et, en 1904, les gaz nitreux ainsi obtenus étaient étudiés au point de vue technique dans une usine spéciale de Christiania. Les résultats furent si favorables que l'énergie électrique, fournie par l'installation électrique municipale, devint insuffisante et qu'on construisit simultanément une station d'essais de 1200 chevaux à Vassmoen, près d'Arendal, et une grande fabrique près de Notodden. Celle-ci commença à fonctionner le 2 mai 1905 et emprunta 2500 chevaux aux chutes de Hittendals : 3 grands fours électriques de 5 à 600 kilowatts y transforment 75000 litres d'air par minute. La température dans le disque de flammes de 1,8 mèt. de diamètre atteint 3000° et transforme l'azote en oxydes. Le refroidissement immédiat et instantané des gaz formés empêche leur dissociation. L'arc en disque brûle régulièrement jour et nuit, de telle sorte que les fours demandent peu de surveillance. Le changement des électrodes, tubes de cuivre de 1,5 centim. de large, munis intérieurement d'un réfrigérant à l'eau, n'est nécessaire qu'environ toutes les 6 semaines, et l'enveloppe d'argile des fours dure plusieurs mois.

Les gaz aspirés, bien que ne renfermant que 1 à 2 % d'oxydes de l'azote, sont fortement colorés en brun. Ils passent dans une série de tours de condensation de 2 mèt., sur 2 mèt. à la base et de 10 mèt. de haut, où ils ont sont absorbés en partie dans l'eau, en partie dans un lait de chaux. L'absorption de gaz aussi dilués présenta dans le principe de grandes difficultés qui furent heureusement vaincues, et l'on arriva à absorber 95 % de la totalité des vapeurs nitreuses.

L'acide nitrique obtenu est concentré, saturé avec de la pierre calcaire, et transformé soit en nitrate de calcium cristallisé, soit en engrais solide, par addition de chaux en excès, d'après le procédé de E. Collett (brev. norv. 13700). L'évaporation et la calcination se font au moyen de la chaleur perdue des fours. Les produits qui, dans le principe, renfermaient des nitrites, sont arrivés à ne plus en contenir du tout.

Le sel pour engrais, vendu sous le nom de « salpêtre de chaux basique », renferme environ 8 à 9 % d'azote nitrique et 22 % de chaux (CaO) à l'état d'hydrate et de carbonate. Les essais faits en divers endroits et en particulier à l'École supérieure d'agriculture de Norvège, à Aas, ont montré que ce corps valait le salpêtre du Chili. Dans certains cas, il présente même une supériorité, qu'il faut attribuer à la présence de la chaux.

Etant donnés les besoins croissants de l'agriculture moderne en engrais azotés, l'épuisement des

dépôts du Chili, et le prix croissant du salpêtre de ce pays, il est hors de doute que la découverte de Birkeland et Eyde constitue une concurrence redoutable au monopole que l'Amérique du Sud avait eu jusqu'à présent. La nouvelle industrie norvégienne est assurée par une société dont le capital dépasse 10 millions de francs, fournis par la Norvège, la Suède, le Danemark et en grande partie par la France, grâce à l'entremise de la Banque de Paris et des Pays-Bas. Cette société a commencé la construction d'une seconde usine de salpêtre avec 30000 chevaux de force, fournis par une chute d'eau considérable à Svelgfossen : cette usine doit fonctionner en 1907.

Chaque cheval de force correspond à une production annuelle de 1 tonne d'acide nitrique. Pour le moment, la fabrication norvégienne n'a en vue que de fournir la quantité dont augmente chaque année le commerce du salpêtre du Chili.

R.

LE COMMERCE DE PRODUITS CHIMIQUES EN ALLEMAGNE (Exportation et importation en 1905), par M. **S. GOLDSCHMIDT** (*Chem. Zeits.*, 1906, p. 93).

Les exportations et les importations totales du commerce général de l'Allemagne, pour les deux dernières années, ont été, en millions de marks :

	1904	1905
Exportations.....	5315,44	5692,64
Importations.....	6864,27	7046,35

En ce qui concerne spécialement les produits chimiques, les chiffres suivants en quintaux métriques (100 kil.) et en millions de marks, se rapportent à la période de 1897 à 1906.

Importations.

	Poids.	Valeurs.
1905.....	13.615.661	317,94
1904.....	12.803.509	298,05
1903.....	11.629.321	274,38
1902.....	12.055.887	263,39
1901.....	12.198.892	267,61
1900.....	11.445.540	264,18
1899.....	12.850.801	257,83
1898.....	14.126.088	233,59
1897.....	10.834.330	233,55

Exportations.

1905.....	11.590.968	463,93
1904.....	10.707.949	412,75
1903.....	9.894.905	393,98
1902.....	9.049.415	380,63
1901.....	8.895.498	361,79
1900.....	8.342.294	352,67
1899.....	7 964.484	366,58
1898.....	7.430.114	355,78
1897.....	6.684.032	320,01

Les chiffres relatifs aux matières colorantes sont les suivants :

COULEURS D'ANILINE ET DU GOUDRON DE HOUILLE.

Importations.

	Poids.	Valeurs.
1905.....	17.431	5,06
1904.....	14.606	4,24
1903.....	13.599	4,08
1902.....	11.178	3,65
1901.....	11.643	3,73
1900.....	11.741	3,82
1899.....	10.212	3,37
1898.....	10.286	3,75
1897.....	9 915	3,77

Exportations.

1905.....	365.699	104,96
1904.....	308.307	88,59
1903.....	293.362	88,01
1902.....	288.062	89,30
1901.....	250.291	79,63
1900.....	237.812	77,29
1899.....	227.046	74,93
1898.....	197.123	71,95
1897.....	176.389	67,03

Les États-Unis, qui, en 1904, avaient déjà légèrement dépassé l'Angleterre, jusqu'alors le meilleur client de l'Allemagne, ont pris en 1905 la première place, malgré des droits d'entrée de 30 % *ad valorem*, avec 80 763 quintaux, tandis que l'Angleterre n'a importé que 72554 quintaux. L'Angleterre, l'Italie, la Belgique et la Hollande ne perçoivent pas de droits d'entrée. L'exportation en Autriche-Hongrie, Italie, Chine, Indes anglaises et Japon, est en progrès marqué. La France a importé 8034 quintaux.

INDIGO.

Importations.

	Poids.	Valeurs.
1905.....	1.973	1,02
1904.....	2.600	1,35
1903.....	2.909	1,80
1902.....	5.267	3,69
1901.....	6.091	4,26
1900.....	5.643	4,09
1899.....	11.078	8,31

Exportations.

1905.....	111.648	27,69
1904.....	87:300	21,66
1903.....	72.329	20,69
1902.....	52.843	18,46
1901.....	27.725	12,69
1900.....	18.728	9,39
1899.....	13.643	8,85

La Chine vient en tête en 1905 avec 25972 quintaux, puis les États-Unis avec 25357 et l'Angleterre avec 15612. La France occupe le dernier rang avec 1350 quintaux. Il est à remarquer que l'indigo exporté par l'Allemagne est de l'indigo artificiel. Il s'y fabrique depuis 1897, et depuis cette époque jusqu'en 1906, l'exportation de l'indigo est devenue 22 fois plus considérable.

ALIZARINE.

Importations.

	Poids.	Valeurs.
1905.....	793	0,11
1904.....	470	0,06
1903.....	603	0,08
1902.....	1.780	0,24
1901.....	265	0,03
1900.....	386	0,04
1899.....	376	0,04

Exportations.

1905.....	93.391	15,22
1904.....	90.893	14,74
1903.....	91.954	15,09
1902.....	98.030	16,13
1901.....	100.170	16.15
1900.....	85 907	11,17
1899.....	95.869	11,31

Les Indes anglaises viennent en tête avec 24789 quintaux, puis les États-Unis avec 24724 et l'Angleterre avec 20837. La France n'a importé que 1841 quintaux. Il n'y a pas de droits d'entrée sur l'alizarine aux États-Unis et en Angleterre.

Les trois groupes de matières colorantes (aniline, indigo, alizarine) ne représentent que 28 % de l'exportation totale de l'Allemagne en drogues, produits chimiques et pharmaceutiques.

R.

ALCOOL ÉTHYLIQUE PUR (Préparation de l'), par M. **W. WINKLER** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3612).

L'alcool dit *absolu* de commerce renferme toujours 1 à 2 % d'eau et de l'aldéhyde. Pour éliminer l'aldéhyde, on ajoute à l'alcool quelques grammes d'oxyde d'argent finement divisé et 1 à 2 grammes de NaOH ou de KOH par litre, et laisse à la température ordinaire pendant quelques jours, en prenant soin d'agiter fréquemment, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne donne plus la réaction de l'aldéhyde. L'eau est enlevée ensuite au moyen du calcium métallique, qui est préparé au four électrique, et dont on met, par litre d'alcool, environ 20 gr. finement râpés. On chauffe au bain-marie avec un réfrigérant ascendant quelques heures, sans laisser distiller, et on ne commence la distillation que quand le dégagement d'hydrogène est presque terminé. Les premières parties seules de l'alcool distillé doivent avoir une odeur particulière : on les recueille à part.

L'alcool distillé une seconde fois avec 0,5 % de calcium, à l'abri de l'humidité de l'air, était complètement exempt d'eau. Le point d'ébullition sous la pression de 760 mm. est situé à 78°,37, et à chaque millimètre de pression correspond une variation de 0,034 de degré dans la température d'ébullition.

On a exagéré l'hygroscopicité de l'alcool absolu : après un séjour de 1/4 d'heure dans un verre à précipité, 20 cc.m. n'avaient pas fixé 0,1 % d'eau, comme le montra la densité prise à nouveau.

R.

MATIÈRES COLORANTES

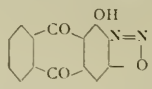
ANTHRAGALLOLAMIDE (Sur l'), par M. **F. BOECK** (*Monatsh. f. Chem.*, 1905, p. 571).

Ce corps a été préparé par Georgievics en faisant bouillir l'anthragallol avec un excès d'ammoniaque concentrée : il cristallise en aiguilles noires, insolubles dans l'eau froide, solubles en bleu dans les alcalis. Mais il se forme des produits secondaires, et les dépôts cristallisés successifs ne sont pas identiques et renferment un mélange de l'amide et de son sel ammoniacal.

D'après l'auteur, on l'obtient à l'état de pureté en dissolvant l'anthragallol dans la soude et en ajoutant du chlorhydrate d'ammoniaque, ou en le traitant par l'ammoniaque liquide et évaporant. Il faut chauffer le résidu à 130°-150° pour transformer le sel ammoniacal en amide. Mais la méthode la plus avantageuse consiste à laisser l'anthragallol en poudre dans des cloches où se trouvent des capsules remplies d'ammoniaque, et à chauffer le produit noir ainsi formé dans l'étuve à 130°-150°.

L'anthragallolamide est peu basique et son chlorhydrate ne se fait qu'à chaud. Il se diazote difficilement : la diazotation a été faite en solution sulfurique avec du nitrite de soude dissous dans l'acide sulfurique. La solution étendue d'alcool absolu a été bouillie et a donné un corps correspondant à peu près à la formule d'une xanthopurpurine : $C^{14}H^{5}O^{2}(OH)^{2}$.

En diazotant avec le nitrite d'amyle en liqueur acide, on obtient un corps répondant à la formule $C^{14}H^{6}O^{4}N^{2}$, qui doit être le diazoanhydride



car, traité par le sel d'étain et les alcalis, il perd le groupe azoïque et donne une dioxyanthraquinone, la xanthopurpurine dont les OH sont en 1 et 3.

R.

ROSOCYANINE (Sur la), par MM. **C.-L. JACKSON** et **L. CLARKE** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 2711).

Schlumberger a désigné sous le nom de *rosocyanine* ou de *roséocyanine* une substance cristalline pourpre, qui prend naissance quand on fait bouillir la combinaison d'acide borique et de curcumine en solution alcoolique avec de l'acide sulfurique. Les auteurs ont préparé à nouveau ce corps, en chauffant en bain-marie, 0,5 gr. de curcumine, d'acide borique et d'acide sulfurique avec 10 c. c. d'eau et 10 c. c. d'alcool. L'excès d'acide borique et de curcumine étant éliminé, on recueille la rosocyanine, qui est rouge pourpre et ressemble à de la rosaniline en poudre.

L'analyse a donné des chiffres qui conduisent à la formule $C^{14}H^{11}O^{4}$, c'est-à-dire celle de la curcumine. Les sels d'ammonium et de potassium renferment un seul atome de métal. La rosocyanine est donc monobasique et le corps obtenu ne renferme pas de curcumine. La transformation de celle-ci en rosocyanine semble provenir de la transformation d'un hydroxyle en un oxyde et en hydrogène.

R.

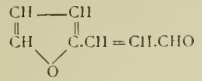
COLORANTS PYRIDIQUES dérivés du furfurol, par M. **W. KOENIG** (*Journ. prakt. Chem.*, 1905, p. 555).

Si l'on chauffe rapidement 1 molécule de furfurol en solution alcoolique avec 2 mol. d'une amine aromatique et si l'on ajoute 1 mol. d'un acide étendu d'alcool, après refroidissement, il se précipite des matières colorantes à l'état pur et cristallisées. Elles ont une affinité considérable pour le coton non mordancé. Elles cristallisent avec 1 mol. d'eau, qui semble être de l'eau de constitution, mais qu'on peut enlever en les chauffant avec précaution dans le vide. En chauffant les composés anhydres, provenant des amines primaires, au-dessus de leur point de fusion, ou en les chauffant avec des acides, on les décompose en amines primaires (1 mol.) et en sel (1 mol.) d'une base aryl-β-hydroxypyridique.

L'auteur a spécialement étudié l'action du furfurol sur l'aniline et la *p*-phénétidine. On dissout 18 gr. 6 d'aniline dans 75 c. c. d'alcool, ajoute 9 gr. 6 de furfurol et chauffe 1/4 d'heure au bain-marie. On refroidit et ajoute 17 gr. d'acide bromhydrique concentré étendu de 100 c. c. d'alcool. Le liquide se prend immédiatement en masse : la pâte d'aiguilles rouge-violet est filtrée et lavée à l'éther, et donne 22 gr. de colorant presque pur. Celui-ci teint la soie et le coton mordancés au tannin en rouge foncé, et le coton non mordancé en rose.

Le colorant correspondant de la *p*-phénétidine teint la soie et le coton non mordancés au tannin en nuances analogues à celles de la rhodamine, mais non solide. Les *m* et *p*-nitraniline donnent des produits colorés, de propriétés légèrement différentes.

En faisant réagir la furfuracroléine



sur l'aniline et la monométhylaniline, on obtient avec un faible rendement des colorants cristallisés en aiguilles vert bleuâtre, solubles dans l'alcool en bleu pur, et très peu stables.

R.

LE FUKUGI, colorant du Japon, par M. E. ITO (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1906, p. 119).

L'écorce de *fukugi* renferme un colorant phénolique, la *fukugétine*, qui a été étudiée par A.-G. Perkin. Pour l'extraire, on fait bouillir 100 kil. d'écorce avec 180 lit. d'eau, on filtre, évapore à consistance visqueuse et coule dans des moules rectangulaires : on obtient 15 kil. de produit sec.

L'auteur a trouvé qu'on peut isoler le colorant, en traitant l'écorce par de l'eau de chaux froide ou chaude ou par un alcali très étendu, filtrant par un calicot, faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, et laissant au repos quelques jours : il se dépose alors un précipité jaune. On le lave à l'eau par décantation, on le sèche sur des plaques poreuses et le réduit en poudre ; le rendement est de 6,7 % du poids de l'écorce.

La *fukugiflavine* ainsi préparée a un pouvoir tinctorial bien supérieur à celui de l'extrait ordinaire. On peut la mettre en pâte en la faisant bouillir avec de l'eau et filtrant par un tamis fin.

Le fukugi teint la soie mordancée ou alumine en jaune vif : le mordant de chrome donne des jaunes olive, celui d'étain des jaunes verdâtres et celui de fer des bruns olive. Ces nuances, surtout sur chrome, sont très solides au savon, au carbonate de soude, à l'acide acétique et à la lumière : elles sont plus solides que celles que donne le jaune pour mordant G.

On obtient des nuances plus brillantes par la teinture en un bain, qu'en mordançant et teignant ensuite. On entre la marchandise dans un bain renfermant 5 % d'alun, 5 % d'acide acétique, 3 à 7 % de fukugiflavine (du poids du tissu), on chauffe lentement en 1 heure à 90-95° et reste à cette température 1/2 heure. On savonne 15 minutes à 90-95° avec une solution de savon à 1 2 % et lave. Le jaune ainsi obtenu sur soie est très brillant.

R.

PIGMENTS (Sur les) noirs dérivés de l'aniline et de ses homologues, par M. S. KIRPITSCHNIKOFF (*Zeits. Farben-Industrie*, 1906, p. 41).

Ce travail a pour objet les produits d'oxydation de l'aniline, des ortho, méta et paratoluidines, de la cumidine et xylidine. Les proportions employées furent les suivantes :

Noir d'aniline.

7,2	chlorate de soude 1 : 2.
35,0	prussiate jaune à 12° B.
12,0	eau.
26,0	solution A.

Solution A.

20,0	sel d'aniline.
53,0	eau.

Autres bases.

5,25	chlorate de soude 1 : 2.
25,5	prussiate jaune à 12° B.
8,5	eau.
22,0	mélange A.

Mélange A.

4,0	amine.
4,0	acide chlorhydrique à 15°,5 B.
14,0	eau.

Au mélange, on ajoutait 10 à 20 parties HCL, et l'on chauffait dans un vase en verre, à 60° pour l'aniline, à 75° pour l'*o*.-toluidine, à 60° pour la *m*. et la *p*.-toluidine, à 80° pour la cumidine et à 66° pour la xylidine. Après avoir chauffé, on laissa au repos 1 à 2 jours, puis on sépara la partie liquide du précipité, qui fut lavé plusieurs fois à l'acide chlorhydrique étendu et froid, puis soumis dans un appareil à extraction à l'action d'un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique. Cette dernière opération fut répétée, jusqu'à ce que le liquide extracteur sortît incolore. Après traitement, toutes les laques sont brun rouge, la nuance et l'intensité variant du noir au rouge clair. Ces laques représentent les chlorhydrates des bases : elles furent séchées à 100°, à l'étuve, jusqu'à ne plus varier de poids. Soumises à la combustion dans un courant d'oxygène, elles laissèrent toutes un résidu rouge brique de Fe^2O^3. Cet oxyde de fer peut être éliminé complètement par des traitements répétés à l'acide chlorhydrique bouillant. La présence du fer masque fortement la couleur des sels et celle des bases des pigments. Pour obtenir ces dernières, on a fait bouillir les sels des pigments avec un excès d'alcali, filtré, lavé à fond séché à 100°. Le tableau suivant donne les nuances des pigments, en mélange avec Fe^2O^3, ou sans Fe^2O^3.

I. — Dans Fe^2O^3.

	Sels.	*Bases.*
Aniline.	Bleu foncé.	Violet foncé.
o.-toluidine.	Bleu foncé.	Noir brunâtre.
m.-toluidine.	Bleu foncé.	Noir.
p.-toluidine.	Bleu pâle.	Noir brunâtre.
Xylidine.	Bleu foncé.	Brun foncé.
Cumidine.	Bleu foncé.	Brun foncé.

II. — Avec Fe^2O^3.

	Sels.	*Bases.*
Aniline.	Bleu foncé.	Vert foncé.
o.-toluidine	Bleu pâle.	Brun foncé.
m.-toluidine.	Bleu foncé.	Noir.
p.-toluidine.	Bleu.	Brun foncé.
Xylidine.	Brun verdâtre.	Brun foncé.
Cumidine.	Bleu foncé.	Noir de cendres.

Les conclusions de l'auteur sont que la nuance rouge de l'oxyde de fer masque la couleur verte de la base du noir d'aniline en donnant un vert foncé presque noir et qu'il est donc bon, dans la pratique, d'employer un noir au prussiate jaune. C'est du reste ce que l'on fait ; mais nous croyons que le non-verdissage de ce noir provient de ce qu'il est produit sur tissu dans des conditions de température différentes de celles employées par l'auteur, et qu'il est surtout dû à une suffisante oxydation : c'est un noir qui ne verdit réellement pas.

R.

COLORANTS SULFURÉS (Sur les), par M. **FRIEDLAENDER** (*Chem. Zeits.*, 1906, p. 87).

Les colorants sulfurés, caractérisés par leur solubilité dans les sulfures alcalins et leur insolubilité dans les acides, ont été découvert par Vidal, qui les a obtenus d'abord en partant des phénols et des amines, ou des aminophénols, en les fondant avec un polysulfure de sodium. Plus tard, Vidal trouva que les dérivés de la diphénylamine sont des matières premières particulièrement avantageuses. On les obtient en condensant certains nitrobenzènes halogénés avec des amines, ou en oxydant les amines et les phénols en indophénols, qu'on réduit ensuite. Les nuances des colorants ainsi obtenus vont du bleu au noir bleu : le vert s'obtient en accroissant la grandeur de la molécule ou par l'action de sels de cuivre. Dans le principe, Vidal opérait à haute température ; plus tard L. Cassella et Cie reconnurent que les colorés soufrés se forment entre — 10° et + 140°. La Actiengellschaft für Anilinfabrikation prépara même des colorant soufrés en solution aqueuse bouillante, à une température peu supérieure à 100°.

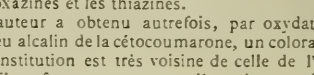
Le soufre est fortement attaché au noyau. Les composés qui se soufrent le plus aisément sont ceux qui s'oxydent aussi avec le plus de facilité, par exemple les aminophénols. Avec l'aniline, il se forme d'abord un *o*-amino-phénylmercaptan, qui se transforme très facilement en disulfure correspondant ; avec le phénol on peut de même obtenir la thiopyrocatéchine. On peut donc admettre qu'avec les dérivés de la diphénylamine les groupes SH se fixent d'abord en *ortho* par rapport aux OH et aux NH^2. Les mercaptans, comme les disulfures correspondants, sont peu colorés. D'autres réactions doivent entrer en jeu, pour provoquer le caractère de matière colorante ; avec les diphénylamines, c'est probablement la formation du noyau thiodiphénylamine. L'hypothèse de Vidal, que les colorants soufrés, bleus, noirs et verts sont des dérivés thiaziniques, est très vraisemblable. Ces thiazines renferment des groupes SH : en solution elles sont à l'état de mercaptans, et sur les fibres, par suite de leur facilité d'oxydation, elles se transforment en sulfures.

Quant aux colorants soufrés jaunes et bruns, dont la solidité en général est loin d'atteindre celle des bleus et des noirs, ce sont très probablement des dérivés de colorants thiazoliques. Ils proviennent surtout des métadiamines et doivent renfermer, pour la formation du noyau fermé, un atome de carbone (méthyle, acétyle). Des composés, appartenant à d'autres classes de colorants, passent à l'état de colorants soufrés, quand on introduit des groupes mercaptans. Les colorants mélanogènes ont peut-être des rapports avec la naphtoquinone ou la naphtazarine.

Des colorants soufrés typiques peuvent être obtenus par synthèse, au moyen de colorants azoïques renfermant des SH. Ces corps, comme ceux que prépare par exemple la Gesellschaft für Chemische Produkte, n'ont pas encore les qualités de solidité suffisantes, mais les colorants azoïques ne résistent pas toujours à l'action réductrice du sulfure de sodium. Au contraire, les couleurs de safranine sont suffisamment solides. Kalle et Cie ont obtenu des colorants soufrés violets rouges en partant des rosindulines. Le pourpre thiogène des Farbwerke de Hœchst pourrait provenir de la sulfuration d'une safranine.

La solidité des couleurs est en tout cas fortement influencée par l'introduction du soufre dans la molécule, la solidité au lavage par exemple, puisque les mercaptans passent à l'état de disulfures insolubles. La solidité à la lumière subit de fortes différences. La nuance est en général rendue plus sombre par l'introduction du soufre, comme cela s'observe avec les oxazines et les thiazines.

L'auteur a obtenu autrefois, par oxydation en milieu alcalin de la cétocoumarone, un colorant dont la constitution est très voisine de celle de l'indigo, car il renferme un atome d'oxygène au lieu du groupe imide.

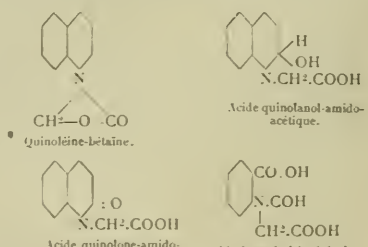


Il est arrivé récemment à remplacer le groupe NH de l'indigo par du soufre. Le colorant obtenu est rouge : sa fabrication se fait chez Kalle et Cie. Il possède une solidité parfaite à la lumière et en cela surpasse de beaucoup l'indigo. Il est de plus très solide en chlore. On peut chlorer du coton teint en rouge au moyen de ce colorant jusqu'à détruire la cellulose, sans que la couleur soit modifiée. Du coton égyptien brut, teint avec ce rouge, prend une nuance terne, que le chlorage rend pure et vive.

R.

INDIGO à partir de la quinoléine, par MM. H. **DECKER C. KOPP** (*Berl. Ber.*, 1906, p. 72).

On oxyde, avec une solution chaude de permanganate, le produit d'addition de l'éther chloracétique et de la quinoléine. Le corps resté sur filtre est alcalinisé, évaporé à siccité et chauffé à 200°. La fusion se fait, comme celle de l'acide phénylglycine-carboxylique pour la préparation industrielle de l'indigo. Le mécanisme de la réaction est donné par les formules suivantes :



P.

MACHINES

MACHINE A SÉCHER (Nouvelle) (*The Textile Mercury*, 1905, p. 463).

Cette machine, destinée à sécher les écheveaux, se compose de 8 chambres. Chacune d'elles peut renfermer à la fois 11 à 12 charges, et la série complète permet de sécher 1 800 kil. en 10 heures. Cette quantité dépend de la nature de la marchandise naturellement ; mais au cas particulier, une charge pesant 1 kil. 575 gr. à l'état mouillé perd en séchant 675 gr. d'eau.

Deux chariots peuvent reçevoir deux légers châssis portant les écheveaux à sécher et roulent sur

des rails parallèles à la machine. Les écheveaux sont introduits dans chaque chambre et les châssis sont retirés, en les faisant glisser sur les rails que porte le chariot. Qand le premier chariot est déchargé, le second prend sa place. La porte de la chambre est fermée et on règle les soupapes. Chaque chambre renferme un compartiment de chauffage, chauffé à la vapeur, et situé à la gauche de la chambre. L'air chaud circule dans celle-ci et entraîne la vapeur d'eau.

L'opération est menée comme suit : la première charge est faite dans la chambre n° 1 et reçoit de l'air chaud du compartiment contigu. La chambre n° 2 est ensuite chargée et reçoit son air chaud du compartiment à sa gauche, et ainsi de suite. Chaque compartiment de chauffe a un canal pour l'arrivée de l'air extérieur, qu'on peut ouvrir ou fermer tandis que les chambres fermées ont un canal de sortie qu'on peut ouvrir ou fermer à volonté. Des soupapes sont fixées à chacune de ces ouvertures, et agissent par paires, c'est-à-dire que tandis que la soupape du compartiment de chauffe n° 1 est ouverte, celle de la chambre n° 1 de séchage l'est aussi. Pendant le travail une seule paire de soupapes est ouverte. L'air en circulant dans les diverses chambres, fait à travers elles un cycle complet et est entraîné au dehors par l'action d'un ventilateur. Quand l'air circule de gauche à droite, les chambres sont vidées et remplies continuellement dans le même ordre. On ouvre les soupapes dans la chambre de droite et ferme celles de la chambre de gauche, et on change ainsi la circulation de l'air à travers toute la machine. La chambre à droite de celle qui a été chargée la dernière renferme toujours la marchandise la plus sèche et dans chacune des chambres suivantes le degré d'humidité augmente jusqu'à la dernière. La température dans la chambre chargée en dernier est la plus élevée, tandis qu'elle est la plus faible dans celle qui est à la droite : entre les deux la température varie d'une manière graduée. Chaque fois qu'une chambre est chargée de marchandise mouillée, la température dans chacune des chambres suivantes s'abaisse. L'ouverture et la fermeture des soupapes, comme on l'a indiqué, fait que l'air le plus chaud arrive sur la marchandise la plus humide, et réciproquement : de plus, la température est établie d'après la chambre qui a été chargée en dernier. Des thermomètres placés dans chaque chambre permettent de vérifier la température et l'état de l'atmosphère et de déterminer le réglage de l'appareil.

Cette machine est construite par MM. Tomlinson à Rochdale.

R.

TEINTURE

SOIE (Photographie sur), par M. **FRANCK-J. FARRELL** (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1906, p. 24).

En 1896, M. E. Bentz et l'auteur ont fait une série d'essais sur le diazotage de la fibre de la laine (1), dans le but de déterminer si les propriétés de la laine, au point de vue de la teinture, dépendent de la présence d'un groupe amido ou imido dans la molécule complexe. Pour prouver qu'une solution d'acide nitreux donne avec la laine un diazoïque, ou un composé de diazonium, on la traita par des solutions alcalines de phénols et observa la formation de colorations, rouge par ex. avec le β-naphtol et orange avec la résorcine.

Des essais de teinture furent faits aussi avec la laine non diazotée et la laine diazotée, puis bouillie, c'est-à-dire privée du groupe amido ou imido. Au cours de ces essais, il fut observé que la nuance jaune vif de la laine diazotée se modifiait à la lumière solaire, et devenait rapidement chamois pâle ou crème foncé. La laine ne réagit plus alors avec les solutions alcalines des phénols.

La sensibilité du diazoïque de la laine à la lumière suggéra l'idée d'en tirer un procédé photographique, mais la surface inégale des tissus de laine ne permit pas d'obtenir des résultats bien nets, surtout dans les finesses. Comme les tissus de soie peuvent présenter une surface parfaitement unie, le satin par exemple, on essaya de la diazoter. Avec l'acide nitreux, après un contact de quelques heures, elle se comporte comme la laine. On commence par bien nettoyer la soie pour enlever l'apprêt, ainsi que la graisse et le savon provenant de la cuite. On lave bien et on introduit la soie dans une solution froide à 1/2 °/₀ de nitrite de soude et à 1 °/₀ de SO^4H^2 ou de HCl, en opérant dans l'obscurité ou dans un endroit faiblement éclairé à la lumière artificielle. La soie reste dans cette solution environ 6 heures, en la changeant de place de temps à autre : puis on la lave à l'eau, l'essore et la sèche à l'état tendu, dans l'obscurité et à une douce chaleur. Elle peut alors se conserver dans l'obscurité plusieurs mois sans modification.

On expose alors la soie ainsi préparée sous un positif à la lumière, et développe dans une solution de phénols, faite avec la soude ou la potasse caustique. Les meilleurs résultats s'obtiennent à chaud, 25° à 30°, avec 1/2 °/₀ de phénol et 1/2 °/₀ d'alcali, en quelques minutes : la soie n'est pas sensiblement attaquée. Le β-naphtol donne un cramoisi, qui tourne à l'écarlate après lavage et passage en acide acétique faible. Avec l'α-naphtol, la nuance est plus terne et plus bleue. La résorcine donne un rouge, qui vire à l'orange après lavage et passage en acide acétique. Avec d'autres phénols, les nuances vont du jaune au rouge et au brun. Ces colorations sont modifiées ou altérées par un passage à froid en sels de fer, nickel, cuivre, chrome, etc. L'orange de la résorcine donne avec une solution étendue de sulfate de fer un brun foncé, avec les sels de nickel un marron, et avec ceux de cobalt un violet rouge, etc. Le rouge du β-naphtol devient brun rouge avec les sels de fer, et donne des nuances rouges, bleues, avec les sels de nickel et de cobalt.

Avec les corps aromatiques aminés, le diazo de la soie ne donne rien à froid ni à tiède, mais près de l'ébullition il y a combinaison. Les solutions étendues d'α-naphtylamine donnent naissance à un violet foncé, qui tourne à l'orange après lavage : cet orange retourne au violet avec les acides minéraux. L'α-naphtylamine ne donne pas un dérivé diazoamino, car on peut encore diazoter la soie et combiner le diazo avec des phénols alcalins : elle doit se fixer en un autre point du noyau.

Le seul bleu obtenu l'a été en diazotant la combinaison de la soie et de l'α-naphtylamine et en combinant le diazo avec l'acide H en solution faiblement alcaline : les sels de fer convertissent ce bleu verdâtre en noir. La β-naphtylamine donne des nuances

(1) L'auteur ignore probablement que les premiers essais de diazotage de la laine datent de 1888 et sont dus à M. Richard, puisqu'il omet de les mentionner. (*Réd.*)

moins vives. Donc, dans la série du naphtalène, les meilleures nuances s'obtiennent avec les dérivés du β-naphtol et ceux de l'α-naphtylamine.

Le diazoïque de la soie, exposé à la lumière, ne devient pas incapable de s'unir aux phénols et aux amines aromatiques, mais passe par un état intermédiaire défini. Pendant les premières secondes d'exposition, le diazoïque de la soie passe du jaune au rose, puis rapidement au crème ou au chamois, et ne peut plus alors être développé. Le corps rose ne se combine ni aux phénols ni aux amines, mais donne avec les alcalis caustiques étendus un brun stable.

L'auteur croit que le diazoïque subit une transposition moléculaire et passe à l'état de nitroso, qui se décompose par une exposition plus prolongée à la lumière, en donnant probablement un dérivé hydroxy.

$$RN=NOH \qquad RNH.NO \qquad R.OH + N^2$$

L'auteur a observé que les tissus teints à la primuline, diazotés et exposés à la lumière, passent par le même état intermédiaire. Si l'on arrête à ce moment l'exposition à la lumière et qu'on traite par un alcali caustique étendu, il se forme une coloration brun foncé. On pourra donc, en exposant la soie diazotée sous un *négatif*, obtenir un positif brun par passage en alcali, les parties impressionnées passant au rose, c'est-à-dire à l'état de nitroso, et les parties non impressionnées restant à l'état de diazoïque.

Si l'on expose la soie diazotée sous un *positif*, jusqu'à ce que les parties impressionnées soient à l'état de dérivé hydroxy, puis qu'on expose à la lumière toute la surface du tissu pendant peu de temps, le diazoïque non impressionné passe à l'état de nitroso : le développement en soude caustique étendue chaude donne un positif brun.

Le diazoïque de la soie est peu impressionné par la lumière artificielle, de sorte que les opérations du diazotage, du séchage et du développement, peuvent être faites à la lumière du gaz. Pourtant une exposition prolongée à la lumière artificielle transforme le diazoïque en un corps jaune d'or incapable d'être développé par les phénols et les amines. Cette couleur jaune d'or est très solide à la lumière et ressemble à celle que donne le traitement de la soie par l'acide nitrique. Des échantillons exposés plusieurs années à la lumière solaire diffuse, ont à peine changé.

Les sujets à détails trop fins ne rendent pas bien dans ce procédé de photographie sur soie. Pour les paysages, il faut des contrastes bien accentués, qui s'adoucissent dans la photographie : les marines réussissent admirablement.

Les positifs doivent avoir les lumières bien claires et blanches : pour les développer, il sera bon de recourir à l'hydroquinone et au métol.

Pour déterminer la durée d'exposition, on exposera un petit échantillon du tissu diazoté et notera le temps nécessaire pour qu'il devienne de nuance crème. A la lumière directe du soleil, un positif d'épaisseur ordinaire devra être exposé 20 à 30 secondes.

Pour le développement des clichés 12×10, on se servira d'un récipient de 200 c. c., l'étoffe de soie étant remuée avec une baguette de verre : le développement durera de 2 à 3 minutes. Il faut faire attention de ne pas employer trop de soude, car la soie pourrait être attaquée et, de plus, certaines parties du diazoïque ont pu être transformées en nitroso, cas auquel les demi-tons donnent des bruns foncés.

Après le développement, la soie doit être bien rincée à l'eau, puis dans de l'acide acétique à 1/2 %. On sèche sur un châssis et repasse au fer à l'envers. Les nuances ainsi obtenues sont très solides à la lumière, surtout quand elles ont été traitées par un sel métallique. Le brun obtenu avec la résorcine et passage au sel de fer est remarquablement solide, et ne semble pas changer après 6 ou 7 années d'exposition à la lumière solaire directe ou diffuse (1).

R.

TEINTURE par les indigènes de l'Afrique (*Journ. Soc. Dyers and Colourists*, 1905, p. 349).

Les méthodes primitives employées par les indigènes du Lagos, du Niger et du Dahomey, pour teindre leurs vêtements, sont réellement intéressantes pour le coloriste. Ils teignent d'abord la chaîne et la trame du futur tissu, la première étant encollée avant le tissage. L'encollage de la chaîne écrue ou teinte se fait au moyen de farine de froment indigène, qu'on pétrit avec de l'eau et qu'on travaille avec les doigts pour séparer l'amidon du gluten. Celui-ci est éliminé et l'on fait bouillir l'eau, qui tient l'amidon en suspension, de manière à obtenir un empois de l'épaisseur voulue. Quelquefois on emploie une sorte de gruau de riz. Comme les tissus sont généralement de longueur restreinte, moins de 3 mètres, les fils, destinés à la chaîne du tissu, ne dépassent guère cette longueur. Pour les encoller, on les tend entre des bâtons à la longueur voulue, et on les badigeonne des deux côtés avec la pâte d'encollage, puis on les laisse sécher. Après le tissage si le tissu est à teindre, on enlève l'encollage en plongeant le tissu dans l'eau et en le frottant vigoureusement avec les mains.

Les indigènes ne semblent pas tenir aux couleurs en dehors des raies bleues et écrues. Souvent, sur le tissu écru, des perles ou des graines figurent une sorte de dessin, et en les attachant en rond avec un fil on produit des effets d'indienne.

La préparation de la cuve d'indigo, pour teindre les fils et les tissus, demande plusieurs semaines. Pour teindre des bleus foncés, les indigènes emploient un indigo brut du pays, en cuves de fermentation, qu'ils montent avec certaines terres calcaires et des cendre de soude, additionnées de corps renfermant du sucre (fruits et pelures de fruits). Les cuves sont généralement en terre, de forme ovale, et d'une capacité d'environ 270 litres. Pour monter une semblable cuve, on met dans l'eau environ 17 kil. 800 de chaux vive, et l'on remue à intervalles réguliers le premier jour : le lendemain on ajoute une quantité de chaux égale. Au bout de 4 à 5 jours, on introduit dans la cuve environ 27 litres du liquide d'une vieille cuve, de la chaux et de la mélasse. On continue à pallier régulièrement 4 à 5 jours ; on retire le dépôt et on le remplace par du liquide d'une vieille cuve, on ajoutant de la chaux et de la mélasse. Pendant 4 jours encore on brasse régulièrement, on retire le dépôt, et on le remplace comme précédemment, pour pallier encore 4 jours. Ces opérations sont encore répétées, et au bout de quelques jours la liqueur prend une couleur vert pâle ; on ajoute alors dans la cuve un peu d'indigo brut, mis en pâte avec de l'eau. On ajoute encore de la mélasse et on fait des additions successives des divers ingré-

(1) Le procédé n'a pas été breveté par M. Farrell.

dients, à des intervalles de 4 jours, jusqu'à ce qu'une écume noir-bleu apparaisse à la surface de la cuve. Quand la liqueur de la cuve est jaune d'or, la cuve est considérée par les indigènes comme prête pour la teinture. Les fils et les tissus sont teints par immersion dans la cuve, le nombre de passages dépendant de la nuance voulue.

La méthode adoptée pour la réduction de l'indigo constitue une série de transformations chimiques intéressantes. La mélasse ou sucre brut est d'abord convertie en sucre de raisin, et celui-ci en acide lactique. Ce dernier se résout en acide butyrique, acide carbonique et hydrogène naissant, nécessaire pour la production de l'indigo blanc soluble. (D'après le *Manchester Guardian*.)

R.

TEINTURE des vêtements usagés, par M. E. **ROBERTSON** (*J. Soc. Dyers and Colourists*, 1906, p. 19).

L'auteur a surtout en vue le traitement des vêtements de dames avant, pendant et après la teinture.

Examen des étoffes. — Il y a quelques années, les étoffes se composaient entièrement soit de coton, de de soie ou de laine, tandis qu'actuellement les costumes de dames peuvent renfermer en quantités variables, de la soie artificielle, de la soie de tussah et autres variétés de soie, du papier, du coton, du coton mercerisé, du lin, du carton, du caoutchouc, des fils métalliques, du verre, du cuir, de la laine, sans oublier les boutons de corne, de nacre et de métal. Il faut avant tout démonter les boutons, les garnitures et la passementerie, les nettoyer et les teindre à part.

Il faut bien examiner les nuances et les échantillons choisis par le client, et s'il est nécessaire de démonter la marchandise avant la teinture, il peut y avoir convenance à conseiller une autre couleur, car le démontage est coûteux et ne donne pas toujours le résultat cherché, et endommage souvent le tissu.

Une source de difficultés pour le teinturier en chiffons réside dans la différence totale qui existe avec les articles à teindre, des échantillons fournis par le client, tant comme aspect, que comme nature : papier de teinture, cuir, velours, pluche, tapis, chapeau de paille, fils de soie, carreau blanc et noir envoyé pour un gris, bleu de mer d'une carte postale de la baie de Naples !

Quand c'est possible, on teindra avec les couleurs changeant le moins à la lumière artificielle, ou avec celles dont le changement est agréable, bleu-verdâtre rouge et brun. Les violets virent au pourpre et les bleus rougissent beaucoup dans la plupart des cas. Pour obtenir certaines nuances, changeant peu à la lumière artificielle, on teindra avec des couleurs comme les violets acides, qui rougissent à la lumière du gaz, combinés avec un bleu verdâtre clair, comme le bleu patenté, qui devient plus vert.

Nettoyage. — On a souvent à enlever des taches de diverse nature avant la teinture. Les taches de sang s'enlèvent en brossant avec de l'eau froide ou tiède. Les taches de graisse sont les plus communes ; on se sert d'alcool faible ou de chloroforme. Ce dernier est très employé pour les taches de vernis et de peinture. Les taches de fer et d'encre au fer peuvent être enlevées avec une solution chaude d'acide oxalique ou par l'acide chlorhydrique étendu. La cire, le goudron, la poix se détachent à la benzine. Les taches de couleur qui restent après un savon chaud ou un bain de sel de soude, peuvent être enlevées par le permanganate de potasse, puis l'acide sulfureux. Les taches de vin, de thé et de café sur étoffe de coton s'enlèvent avec une solution faible d'hypochlorite : sur soie et laine, on emploie le savon chaud, additionné d'ammoniaque. Souvent les gilets de coton blanc sont brochés avec de la soie et ne doivent pas être blanchis au chlorure de chaux. Les taches d'encre à marquer sur coton et toile peuvent généralement être enlevées par une solution tiède de cyanure de potassium. Quand on emploie le savon, il ne doit pas renfermer d'alcali en excès. Pendant la mise à neuf des étoffes on les frotte souvent sur l'envers avec du savon qui doit être bien éliminé ensuite, car il empêcherait la teinture de pénétrer, surtout aux boutonnières des vêtements d'hommes.

Démontage. — Il se fait soit avec des bains alcalins, soit avec des agents oxydants, soit avec des réducteurs.

Les étoffes de laine que reçoit le teinturier en chiffons ont été généralement teintes en colorants acides. Un bon savon, additionné d'un peu de sel de soude, enlèvera suffisamment ces couleurs et entre autres, la fuchsine acide, l'azoéosine, le jaune indien, le jaune naphtol S, le vert acide, le bleu cyanol, etc.

Pour les nuances foncées, bleues ou brunes, il est bon d'avoir une idée de la manière dont elles ont été teintes : la qualité du tissu est déjà un guide et si un bain de savon et de sel de soude reste sans effet, il est probable qu'on a affaire à des couleurs sur mordants, bleus et verts d'alizarine, bruns d'anthracène. Elles sont difficiles à démonter et le mieux est de les reteindre ou de teindre en noir. Les sulfonecyanines ne sont pas attaquées par le savon et le sel de soude, mais peuvent être enlevées par un bain de 1/2 partie de bichromate de potasse et 4 parties d'acide sulfurique ou par l'acide nitrique.

Si le démontage doit être suivi d'une teinture en bleu clair, on emploiera l'hydrosulfite de soude (hydrosulfite NF, hyraldite, rongalite C).

On emploie aussi les sels de titane, mais ils ne sont pas aussi employés pour les tissus mi-laine que l'hydrosulfite.

Quant au blanchiment par l'acide sulfureux il est souvent la source de déboires pour le teinturier, et il faut passer les étoffes en eau oxygénée pour détruire la couleur jaune de la laine, qui a réapparu, par suite du défaut de stabilité du blanc à l'acide sulfureux, le pigment décolorant se recolorant par oxydation très probablement.

Le bain d'eau oxygénée renferme :

90 lit. eau chaude.
10 — eau oxygénée à 10 vol.
1/2 — ammoniaque.

On laisse la marchandise y plonger une nuit, puis on l'exprime et la rince à l'eau.

Les flanelles peuvent avoir été teintes en couleurs acides ou en colorants directs : ceux-ci sont surtout employés pour rouges, à cause de leur solidité au lavage. L'hydrosulfite est à recommander pour le démontage.

Les doublures de coton peuvent avoir été teintes en couleurs directes pour coton, seules ou remontées en couleurs basiques, ou bien en couleurs acides, ou enfin en couleurs directes diazotées et développées.

Dans le cas de vêtements de laine, doublés en coton, où la laine a été teinte en couleurs acides et le coton en couleurs directes, il est aussi important

d'enlever la couleur du coton que celle de la laine, si l'on veut teindre la laine en bain acide. On sait qu'un savonnage, avec addition de sel de soude, enlève plus facilement le colorant acide de la laine, que le colorant direct du coton. Faut-il démonter le colorant direct à part? On pourra s'en dispenser, si l'on teint la laine en bain salin et non en bain acide.

Les vêtements passés se teignent généralement en bain acide, avec ou sans démontage préalable. Si la nuance est peu passée, on obtiendra de bons résultats en enlevant autant la couleur que possible au savon et au sel de soude, et en teignant ensuite en nuances moyennes ou foncées. Les vêtements fortement passés ne seront pris que pour des couleurs qui peuvent être teintes sur le fond jaune provenant du démontage en acide nitrique bouillant, ou en bichromate et en acide sulfurique. On emploie 1 lit. d'acide nitrique pour 10 lit. d'eau. Dans la teinture des étoffes passées, il faut éviter les bains bouillants.

Choix du procédé de teinture. — Les costumes laine-coton ou laine-lin de nuance foncée, ont souvent des cols et des manchettes de soie blanche et des ornements de soie artificielle, qu'on ne peut pas enlever. Si le costume n'est pas passé, on teindra en bain neutre avec un mélange de couleurs acides et de couleurs directes, qui teignent surtout le coton.

Il est plus facile d'obtenir sur coton des nuances unies et foncées au bouillon ou près du bouillon et on peut assortir la laine et la soie plus sûrement en teignant en bain neutre avec des colorants acides qu'avec des colorants directs, étant donnée la facilité avec laquelle les premiers peuvent être enlevés à la fibre animale, si la nuance est trop foncée. Par exemple, pour obtenir en un bain un bleu moyen sur tissu mixte, laine, soie et coton, on emploiera: azurine brillante B, bleu pour laine N extra, et violet formyle 10 B, avec 15 % de sulfate de soude.

Ce procédé en un bain est le meilleur, si le tissu renferme de la soie artificielle. Celle-ci se teint un peu plus foncé que la laine, et si le tissu n'est pas trop lâche, il reste suffisamment en bon état.

Les ornements et les galons de soie artificielle sont souvent employés actuellement en place de galons de soie ou de coton. En teignant en bain acide, la soie artificielle ne se teint pas, mais si elle est abîmée ou éraillée, il vaut mieux teindre, pour assortir la laine, en bain neutre.

Les vêtements de soie tussah ont souvent une nuance pâle chamois ou verte, et en raison de l'irrégularité de la fibre ont une tendance à paraître de couleur inégale, surtout dans les nuances éteintes, et en particulier le gris. Il vaut mieux teindre en couleur très lumineuse, comme l'écarlate ou le vert jaunâtre. La soie des vêtements s'assortit mieux à la laine en bain neutre qu'en bain acide. Les teinturiers ajoutent souvent un colorant basique pour renforcer la nuance de la soie en bain acide: ce procédé est mauvais, car le colorant basique se dépose en partie sur la laine, qui dégorgera au frottement. Les couleurs acides suivantes tirent bien en bain neutre: Crocéine brillante 3 B, rouge solide A, orange 11 B, jaune indien G, vert foulon B, bleu laine N extra, bleu patenté A, violet formyle 10 B, violet acide solide A 2 B, noir naphtylamine 4 B.

On peut les associer à des colorants directs, qui teignent principalement le coton, tels que: orange mikado, jaune diamine solide A, jaune chloramine GG, vert columbia, benzobleu de ciel, benzoazurine G, azurine brillante B, noir diamine BH, noir direct VT, brun zambèze G, Catéchine diamine B.

Le procédé en deux bains, généralement employé pour les étoffes mi-laine, qui consiste à teindre d'abord la laine, puis le coton, est satisfaisant avec la marchandise non passée, spécialement si on n'a pas à assortir à un échantillon, mais les places passées ont une tendance à devenir ternes et sombres dans le bain direct. Avec beaucoup de couleurs la nuance de la laine est aussi modifiée: cela peut provenir de ce que l'acide n'a pas été bien éliminé au lavage, et qu'introduit dans le bain de teinture, monté avec du sulfate de soude, il fait la couleur se porter sur la laine. L'action procédé, qui consiste à teindre d'abord le coton en sumac et en fer, puis en colorant basique ou en colorants naturels, est employé couramment pour les étoffes mi-laines passées. Les places passées ne sont pas aussi influencées que par la teinture en colorants directs, mais on risque que le colorant basique se porte sur la laine.

On mordance avec 2 à 3 % d'acide tannique, dont une partie équivaut à quatre parties d'extrait de sumac à 25 %: le bain de nitrate de fer dépend de de la nuance.

Le bronzage produit par les colorants basiques peut être enlevé par un passage en eau tiède, suivi d'un lavage. Les nuances obtenues avec les colorants directs indiqués plus haut comme solides à la lumière, sont plus solides que les nuances correspondantes obtenues en mordançant en tanin et émétique et teignant en colorants basiques. Par exemple le benzovert brillant B est plus solide qu'un vert brillant à 2 %.

Les étoffes de laine ou de soie, avec ornements de coton, peuvent être teintes avec des colorants acides qui laissent le coton blanc. Les colorants suivants sont employés dans ce but: écarlate R, orange G, jaune naphtol S, vert acide, bleu patenté V, violet acide 4RS, fuchsine acide.

Choix des couleurs. — Les principales qualités à rechercher sont la solubilité, la faculté d'unir, la solidité à la lumière, à la sueur, au frottement, au repassage, au fer et au lessivage.

Les colorants rouges, jaunes et noirs sont, en règle générale, plus solides à la lumière que les verts, bleus et violets. La liste suivante comprend des colorants ayant une bonne solidité à la lumière.

Rouges: azofuchsine G, carmin azo-acide B, fuchsine azo-acide B et G, chromotrope 2R, rouge pour drap G, crocéine brillante 3 B.

Oranges: crocéine orange G, plus solide que la marque 11 B.

Jaunes: jaune solide extra, tartrazine.

Verts: vert acide extra conc., vert bleuâtre solide, vert solide à la lumière.

Bleus: alizarine saphirol B, bleu acide solide R, alizarine triazol R, cyanol extra, sulfonecyanines, bleu alcalin.

Violets: violet acide solide A 2 R, R et B, violet acide 4R patenté.

Noirs: noir phénylamine 4 B, noir victoria B, noir naphtol B, noir nérol.

Les rouges directs, benzo et delta purpurines, ne sont pas aussi solides sur laine à la lumière que les rouges acides indiqués. L'orange Congo R et la chrysophénine sont convenablement solides sur laine, mais les bleus, bruns et verts directs ne le sont pas, comparés aux colorants acides indiqués plus haut. Les couleurs sulfone présentent beaucoup

d'intérêt pour les bleus: les sulfonecyanines G, GR extra, 3 R et 5 R extra sont très bonnes et beaucoup plus solides à la lumière que les sulfones azurines D et R brillante.

La solidité au frottement peut être obtenue dans la teinture de la mi-laine, à condition d'éviter les colorants basiques, et de n'employer que des colorants acides, sulfones, ou directs.

Le repassage affecte pas mal de colorants, mais non d'une façon permanente: les rouges directs changent de nuance généralement.

Les vêtements mi-laine pour la campagne doivent être solides au lessivage. Les colorants directs associés à des colorants acides teignant en bain neutre et à des couleurs sulfones, sont recommandables. Par exemple, l'écarlate B extra, l'orange 11 B, le jaune indien, le jaune azo-acide, le vert naphtalène V, le vert acide brillant GB, le vert solide CR, le bleu patenté A, le bleu acide solide R, le bleu alcalin, les sulfones cyanines G, GR, 3 R et 5 R extra, le violet alcalin LR, le violet acide solide A 2 R, etc.

Les nuances obtenues avec les colorants acides en bain neutre ne sont pas aussi brillantes, que quand on teint en bain acide.

L'auteur cite un certain nombre de cas particuliers intéressants, celui par exemple d'un costume dont les deux parties ont été teintes à la même nuance dans des bains différents, et qui passent à la lumière d'une façon différente. La nuance était un brun moyen sur laine et fut teint en colorants acides:

I

2 % vert bleuâtre solide.
3,4 — orange 11 B.
1 — azo-cramoisi S.
10 — sulfate de soude.
5 — acide acétique.

II

0,9 % alizarine cyanine bril. 3 G.
1,5 — jaune lumière sol. G.
0,7 — orange 11 B.
0,21 — alizarine saphirol SE.
0,20 — sulfate de soude.
2 — acide acétique.

Ce second bain fut épuisé avec 2 % d'acide sulfurique.

A la lumière le premier brun passa au chamois rougeâtre et le second au vert bleuâtre. Dans le premier cas la solidité des divers colorants est la même à la lumière, dans le second les bleus et le jaune sont plus solides que l'orange.

Généralement l'exposition de quelques mois à la lumière ne rend pas une nuance plus brillante: le cas se présente pourtant avec le bleu marine foncé suivant sur laine :

3 % alizarine cyanine 3 G.
0,2 — jaune lumière sol. G.
0,1 — orange 11 B.
20 — sulfate de soude.
2 — acide acétique.

On épuise le bain avec 2 % acide sulfurique.

Le résultat provient de ce que l'orange et peut-être le jaune ne sont pas aussi solides que le bleu.

Des morceaux d'étoffes de quelques mètres sont souvent envoyés avec des costumes mi-laine au rassortiment. On peut faire un démontage par oxydation pour obtenir un fond uni, surtout si les costumes sont passés: si non, le procédé de teinture en un bain simplifie beaucoup l'opération du rassortiment.

Un curieux cas est celui d'une robe de laine blanche, blanchie au soufre, dont les manches ont été remplacées avec la même espèce de tissu, et à laquelle un volant a été rajouté pour augmenter la longueur. Le corsage devient plus jaune, parce que la couleur primitive de la laine reparaît par l'oxydation. A la teinture seulement, si la robe est très sale, le changement apparaîtra, se manifestant par exemple par un bleu pâle et un vert bleuâtre.

Le bronzage de la laine, de la soie et du coton, à la suite de la teinture en noir en un seul bain, provient d'un excès de colorant ou de sel dans le bain.

On rincera les noirs une ou deux fois, on les passera en les exprimant par un bain de sel de soude, rincera à nouveau, et les passera en acide acétique faible.

On peut aussi employer un bain faible d'hypochlorite, qui, comme le sel de soude, n'éclaircira pas ou ne bleuira pas la nuance du coton. Pour les soies bronzées, on les passera en benzine.

Finissage. — L'apprêt suivant convient pour les laines et demi-laines. On cuit ensemble de l'empois d'amidon mince avec une solution de gélatine, et tamise dans de l'eau froide. On manœuvre la marchandise dans ce bain clair, l'exprime, et la sèche. Si elle a été teinte avec des rouges directs sensibles à l'acide, on ajoute un peu d'ammoniaque.

Le grand écueil est le retrécissement des tissus minces et légers, comme les canevas, voiles, alpagas, etc. Il se produit pendant la teinture et le séchage. Pour les jupes, on les étire et les élargit, légèrement mouillées, sur un cône chauffé à la vapeur. Une nouvelle machine permet d'étirer et de sécher les jupes au sortir de l'extracteur: elle agit à la fois sur la longueur et sur la largeur de l'étoffe.

R.

TEINTURE à la benzine, par M. **AD. MENGER** (*Färber-Zeitung*, 1906, p. 33).

Les couleurs à la benzine s'emploient pour les vêtements et en particulier quand la présence de l'eau, pour diverses raisons, doit être évitée. Si l'on a par exemple, un corsage de soie, rose pâle, encore en bon état, mais dont les épaules et les manches sont passées, par suite généralement du nettoyage chimique, on pourrait le remettre à neuf en le teteignant; seulement tout traitement à l'eau se trouve exclus, du fait qu'on ne peut découdre le corsage. C'est le cas d'employer les couleurs à la benzine.

Celles-ci se vendent sous forme de pains, ou à l'état de poudres. Les premiers consistent presque toujours en combinaisons de bases colorantes avec l'acide stéarique, et sont le plus employés, à cause de leur facile solubilité. Les couleurs à la benzine en poudre sont des colorants azoïques, plus solides à la lumière que les précédents, mais moins solubles dans la benzine; on ne connaît que des jaunes, des rouges et des bruns, les bleus, les verts et les noirs manquant complètement.

La teinture avec les couleurs à la benzine est très simple. On chauffe au bain-marie une solution concentrée du colorant et on le verse peu à peu dans le bain de teinture froid et aussi court que possible. Il faut opérer rapidement, pour éviter les taches que produirait l'évaporation rapide de la benzine. Quand on a la nuance voulue, on passe l'étoffe dans un bain de benzine propre, où on donne rapidement quelques tours, on essore et sèche.

Les couleurs à la benzine s'emploient aussi très bien pour les cravates de soie, mais pas pour les gants, car la transpiration des mains les feraient décharger.

Les nuances les plus employées sont le jaune, le rose, le bleu clair et le gris.

R.

EFFETS à deux couleurs sur tissus de laine, par M. W. BONN (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 62).

MM. Becke et Beil de Hœchst ont trouvé que la laine traitée au bouillon par les matières tannantes, puis passée dans une solution chaude de certains sels métalliques, subit des modifications dans son affinité pour les matières colorantes (B. F. 305233). Les sels d'antimoine et de chrome sont les plus efficaces. Les sels d'antimoine et de zinc sont inférieurs, comme effet. Les sels stanneux donnent de bons résultats, en particulier avec les sels de chrome et d'antimoine, pour réserver les colorants azoïques.

Les filés devant entrer dans la confection d'un tissu, ou la laine en bourre, ainsi traités, donneront lieu à de nombreuses combinaisons de tissage ou de mélanges, avec des filés ou bien avec de la laine blanche, ou teinte, non traités au préalable. On pourra aussi avoir recours à l'impression et au chinage : on imprimera une couleur au tannin, qu'on fixera par vaporisage et qu'on passera ensuite dans un bain d'un sel métallique. L'effet de réserve ne sera produit ainsi que localement et suivant un dessin déterminé.

Le procédé est surtout intéressant pour les effets par impression sur pièces. Un grand progrès, inhérent au procédé, consiste dans la suppression du chlorage. Dans beaucoup de cas, on imprimera la couleur au tannin, vaporisera et passera en sel métallique, et l'on n'aura plus qu'à teindre, cas où le chlorage est superflu. On pourra en imprimant des lignes, des points, des bandes, obtenir des imitations de tissus ou des effets de mélanges.

Pour l'article double face, on plaquera un des côtés du tissu avec la couleur au tannin.

Pour les étoffes mi-laine, on donnera le traitement au tannin et au sel métallique d'une manière modérée, de façon à ne pas enlever totalement à la laine son affinité pour le colorant et à la rendre égale à celle du coton : on arrivera ainsi à teindre également la laine et le coton et à produire un uni.

La laine, traitée par le tannin et un sel métallique, perd son affinité pour toutes les classes de colorants, à l'exception naturellement des colorants basiques. En tissant au jacquard avec de la laine préparée, on obtiendra des effets de contraste, celui d'un dessin broché d'une nuance par exemple, sur un fond d'une autre nuance.

Les plus beaux effets sont obtenus en teignant la laine préparée avec des colorants basiques, spécialement les azines, oxazines, safranines, thiazines, au bouillon, en présence d'acide acétique, et en teignant la laine non préparée, sous addition de sulfate de soude et d'acide acétique, à 80-85°, avec des colorants acides fortement sulfonés, des azoïques ou des colorants à développer en chrome.

L'affinité de la laine préparée pour les colorants pour laine ordinaire est d'autant plus faible que la préparation donnée est plus forte : on pourra donc obtenir des effets d'ombrés, en variant la teneur en tannin de diverses couleurs d'impression.

Traitement des filés. — 100 kil. de filés sont traités au bouillon 1 heure, avec 25 kil. tannin dans 3000 lit. d'eau, puis passés dans un bain chaud de 3000 lit. renfermant 15 kil. émétique, pendant 1/2 heure.

On nettoie dans un bain renfermant 3 kil. de sel d'étain et 3 kil. d'acide chlorhydrique.

Traitement de la laine en bourre. — 100 kil. de laine sont mordancés au bichromate et à l'acide tartrique et teints avec 10 kil. céruléine et 5 kil. acide acétique. Quand le bain est épuisé, on ajoute une décoction de 25 kil. feuilles de sumac et fait bouillir 1 heure.

On traite alors la laine dans un bain renfermant 5 kil. d'émétique, ou bien on l'ajoute directement au bain de sumac et fait bouillir 1/2 heure.

Cette laine mélangée à de la laine non teinte et non préparée donnera un mélange qui, tissé et teint en écarlate victoria 3 R, par exemple, fera une étoffe écarlate et olive à la fois.

Couleur d'impression. — La couleur renferme par litre, outre l'épaississant, 200 gr. tannin et 100 gr. acide acétique à 8° B.

La marchandise imprimée est vaporisée 1 heure, sans pression, dans de la vapeur humide, et passée ensuite 1/2 heure dans un bain chaud monté en émétique à 5 % du poids de la marchandise.

R.

IMPRESSION

ENLEVAGES COLORÉS sur rouge de paranitraniline remonté, par **L. CASSELLA et Cie**, (*D. Pat. Anmeld.* C. 12800 du 3 juin 1904).

Le rouge de *p*-nitraniline résiste très bien à l'enlevage au chlorate. Si on le remonte avec un colorant, que détruit cet enlevage, jaune diamine, noir oxydiamine, brun immédiat, violet méthyle, etc., et qu'on imprime l'enlevage au chlorate, on obtiendra un dessin rouge sur fonds foncés de diverses nuances. Si l'on imprime en même temps une couleur à l'hydrosulfite de soude formaldéhyde (hyraldite), elle rongera le tout en blanc. Si à ce blanc on ajoute une couleur que l'hydrosulfite ne réduit pas, comme la thioflavine T, on obtiendra d'autres enlevages colorés, jaune au cas particulier.

Le coton sera teint par exemple avec 2 % de son poids de noir-diamine nitrazol B, foulardé en bain de β-naphtol alcalin à 15 gr. par litre, puis passé en *p*-nitrodiazobenzène.

La marchandise, bien nettoyée, est imprimée avec la couleur suivante :

70 gr. kaolin.
70 — eau.
175 — chlorate de soude.
240 — eau.
250 — british gum.

Cuire, et ajouter à 60° :

125 gr. acide tartrique en poudre.

et enfin à froid :

70 gr. ferricyanure d'ammon. à 25° B.

Vaporiser au petit Mather-Platt.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédés d'obtention d'alcools terpéniques [*A. Haller et C. Martine*] (B. F. 350393, 12 déc. 1904-23 janv. 1906).

Procédé de préparation des acides c. c. dialkylbarbituriques [*Soc. Ind. Chim.*] (B. F. 350428, 27 déc. 1904-16 févr. 1906).

Procédé pour la préparation des acides dialcoylbarbituriques [F. *Bayer*] (add. 5214 du 12 sept. 1905-5 févr. 1906 au B. F. 343976).

Procédé de production des acides dialcoylbarbituriques à l'aide des produits résultant de la condensation de la guanylurée du biuret, de l'éther allophanique et d'autres dérivés semblables de l'urée et de la guanidine avec les éthers dialcoylcyanacétiques, les éthers dialcoylmaloniques, les haloïdes dialcoylmalonyliques ou les malonitriles dialcoyliques [*Merck*] (B. F. 357968, 6 sept. 1905-22 janv. 1906).

Procédé de fabrication du dérivé diaminé des acides dialcoylmaloniques [*Act. Gesell.*] (B F. 358085, 27 sept. 1905-26 janv. 1906).

Procédé de fabrication de l'acide para aminophénolsulfonique [*Act. Gesell.*] (B. F. 350415, 20 déc. 1904-1er févr. 1906).

On obtient facilement ce corps avec un rendement excellent en chauffant, à l'ébullition, une solution de *p.*-diazoanilinesulfo obtenue par la réduction du *p.*-nitroaminobenzenesulfo.

AMIDONS. — **Procédé de fabrication d'amidons de riz et de maïs** [*J. Jean et Cie*] (B. F. 350370, 5 déc. 1904-19 janv. 1906).

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication des amidons de riz et de maïs, permettant de dissoudre le gluten sans employer ni la fermentation ni les alcalis, et reposant sur l'application industrielle de la dissolution du gluten par les acides phosphorique et chlorhydrique, employés séparément.

Le riz en grains ou en farine est malaxé avec une solution à 2 % d'acide phosphorique, pendant une heure environ, en employant des poids égaux de dissolution acide et de riz. Lorsque la pâte obtenue par ce malaxage est bien homogène, on délaye la masse dans quatre fois son poids d'eau environ, dans un malaxeur mécanique, et l'eau dissout alors le gluten, l'amidon restant insoluble.

L'eau sortant du malaxeur est envoyée dans des bassins de décantation, ou dans un décanteur continu, ou encore sur des plans inclinés, pour séparer l'amidon, tandis que l'amidon insoluble restant dans les appareils est ensuite lavé jusqu'à ce que l'acidité des eaux ait disparu ; cet amidon est alors essoré, puis séché à basse température.

L'eau séparée de l'amidon renfermant en dissolution le gluten est alors envoyée dans un malaxeur où on la traite par un lait de chaux en proportions déterminées pour neutraliser l'acidité phosphorique et pour former un phosphate tricalcique, qui dépose dans un décanteur ; l'addition de chaux pour neutraliser l'eau a également pour effet de précipiter le gluten.

Les boues provenant de cette décantation sont donc formées de gluten et de phosphate tricalcique, tandis que l'eau décantée et filtrée est épurée et rentre en fabrication pour les lavages. On récupère l'acide phosphorique mis en œuvre en traitant le phosphate tricalcique résiduaire par une proportion déterminée d'acide sulfurique, de manière à former du sulfate de chaux insoluble et de l'acide phosphorique, qui, filtré ou décanté, rentre en fabrication.

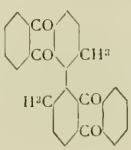
MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production de colorants monoazoïques bruns susceptibles d'être chromés sur la fibre** [*Soc. Ind. Chim.*] (B. F. 350361, 29 nov. 1904-19 janv. 1906).

Diazo picramique + diaminodiphénylaminesulfo (condensation du dinitrochlorobenzènesulfo avec l'aniline et réduction). Le colorant teint la laine en brun rouge, devenant brun foncé solide au foulon par chromatage.

ANTHRACÈNE. — **Production de nouveaux composés anthracénique** [*Badische*] (B. F. 357239, 25 août-21 déc. 1905).

En faisant réagir du cuivre en poudre, sur les anthraquinones halogénées, on a le dianthraquinonyle :

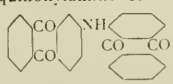


qui, par perte de $2H^2O$, se transforme en un nouveau corps (la formule indiquée dans le brevet pour ce nouveau corps est erronée) donnant, par réduction à l'hydrosulfite, des cuves teignent le coton en rouge rhodamine passant à l'orange ou un jaune vif très résistant.

Production de nouveaux dérivés d'anthracène [*Badische*] (B. F. 357138, 23 août-19 déc. 1905).

On fait bouillir 15 h., 2 k. 400 2.-chlorantraquinone, 2 k. 700 1.-aminoanthraquinone, 100 k. naphtalène, 2 k. 500 acétate de sodium anhydre et 0 k. 500 chlorure de cuivre.

La dianthraquinonylamine formée :



se dissout en bleu verdâtre dans l'acide sulfurique concentré. L'acide fumant, à 100-130° C., la transforme en un colorant teignant la laine en rouge et rouge brun. Avec les méthylanthraquinones, on a des dérivés qui, par l'action de l'acide sulfurique fumant, se transforment en colorant teignant la laine en bleu.

Production de colorants de la série d'anthracène [*F. Bayer*] (add. 5243 du 7 sept. 1905-5 févr. 1906 au B. F. 343608).

On traite les **1-3**-dihalogène-**2**-amino anthraquinone par les sels métalliques comme il est indiqué dans le brevet principal avec addition d'un alcali.

Ex.: On chauffe à 150° C., et pendant 2 à 4 heures, un mélange de 100 k. de **1-3**-dibromo-2-aminoanthraquinone, 1000 k. de nitrobenbène, 5 k. de chlorure cuivrique ($CuCl^2$) et 40 k. d'hydrate de sodium (NaOH) pulvérisé, jusqu'à ce que la quantité du colorant jaune n'augmente plus. On laisse refroidir à 100°, on filtre le précipité et on lave au nitrobenzène, à l'alcool et enfin à l'acide chlorhydrique dilué. Le produit nouveau se présente sous forme d'aiguilles jaunes microscopiques. Il peut contenir une petite quantité des aiguilles bleues du colorant du brevet principal (exemple 3). Pour séparer les deux colorants l'un de l'autre, on peut procéder comme il suit. On fait dissoudre le mélange des deux colorants dans 30 parties d'acide sulfurique (66° B.) et l'on y ajoute petit à petit, et en agitant, 30 parties d'acide sulfurique (60° B.). Après refroidissement, la liqueur dépose le colorant bleu. On le recueille sur un filtre, on fait couler le liquide filtré dans de l'eau et l'on sépare par filtration le colorant jaune ainsi séparé.

Il se dissout dans le nitrobenzène et dans la quinoléine chaude et dans l'acide sulfurique concentré en orange jaunâtre. Par traitement avec de l'hydrosulfite de soude et de la lessive de soude, il produit une cuve qui teint le coton non mordancé en bleu, virant au jaune brunâtre par l'action de l'air.

Procédé pour la préparation de nouveaux colorants de la série anthracénique [*F. Bayer*] (B. F. 358271, 4 oct. 1905-7 févr. 1906).

En traitant l'acide dinitroanthrarufine disulfonique par des sulfures alcalins en solution alcaline, les groupes nitro sont réduits d'une façon normale et l'on obtient ainsi l'acide diaminoanthrarufine disulfonique, colorant bleu qui se trouve dans le commerce sous la dénomination d' « alizarine-saphirol B ».

Des recherches ultérieures, ont montré que si ce traitement se fait en solution neutre ou faiblement acide, il se forme un colorant tout à fait différent, qui teint la laine non mordancée, en nuances vertes très pures.

En traitant l'acide dinitroanthrarufine disulfonique en solution neutre ou faiblement acide par de l'hydrogène sulfuré, on obtient un nouveau produit — il teint la laine en violet — qui chauffé, avec des sulfures ou des sulfhydrates alcalins, donne d'une façon très nette le colorant vert; on obtient, encore celui-ci; en prolongeant l'action de H^2S, dans la réaction ci-dessus.

En prolongeant davantage l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide dinitroantroanthrarufine disulfonique, ou sur le « produit intermédiaire », ou en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur le colorant vert même, on obtient comme terme final un corps appelé « produit d'addition », qui peut très facilement être converti en le colorant vert, par exemple en le chauffant simplement avec de l'eau, ou des acides, ou en le traitant par des substances alcalines.

Les réactions ci-dessus peuvent être combinées ou modifiées.

On obtient également le colorant vert en faisant agir, sur l'acide dinitroanthrarufine disulfonique de l'acide thiosulfurique (hyposulfureux) ou ses sels en solution neutre ou acide. Cette réaction peut être accélérée d'une façon très prononcée, si l'on ajoute au mélange de la réaction un sulfite alcalin.

La constitution du colorant vert ainsi obtenu n'est pas encore déterminée. D'après les réactions citées, on peut admettre que sa formation est basée sur une action réductrice avec introduction simultanée de soufre dans la molécule. Tous les réactifs remplissant cette façon d'agir peuvent donc servir à transformer l'acide dinitroanthrarufine disulfonique en le colorant vert.

Ce nouveau colorant vert est soluble en vert dans l'eau chaude acidulée, couleur qui n'est guère altérée par l'addition d'acide chlorhydrique fumant. En ajoutant à la solution aqueuse de la soude caustique, il se sépare un sel sodique vert très peu soluble dans la soude caustique diluée. Cette réaction peut servir à purifier le colorant et à le séparer de l'acide diamidoanthrarufine disulfonique qui parfois peut l'accompagner. La solution, dans l'acide sulfurique concentré, est rouge orangé et vire au rouge violacé par l'addition d'acide borique. Il teint en vert, en vert jaunâtre la laine non modancée, et en bain acide la laine mordancée au chrome.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Procédé pour la production d'un colorant sulfoné jaune** [*Cassella*] (B. F. 350352, 26 nov. 1904-12 janv. 1906).

Dans une solution de 16 k. 5 d'acétyl-triaminobenzène dans 15 k. carbonate de soude et 400 lit. d'eau, on introduit du phosgène jusqu'à transformation complète. Le corps formé est filtré et séché, puis chauffé à 240° C. avec 30 k. de soufre. Après refroidissement, le colorant est pulvérisé.

Il teint le coton en jaune vif verdâtre.

Production de colorants allant du bleu au vert bleu [*Badische*] (B. F. 357600, 29 juill. 1905-6 janv. 1906).

Les *p*.-quinones avec les sulfurants HSR (R = radicalacide) donnent des hydroquinones thiosubstituées, qui oxydées se retransforment en thioquinones, lesquelles par une seconde mol. de sulfurant se combinent en hydroquinones dithiosubstituées, pouvant s'oxyder à nouveau et se sulfurer jusqu'à substitution de tous les atomes d'hydrogène remplaçables.

Les quinones servent d'oxydant; comme sulfurant, on prend les acides hyposulfureux, mésothiocarbonique, xanthogénique ou sulfocyanhydrique.

Les quinones chlorées se sulfurent particulièrement bien.

Les corps intermédiaires ne s'isolent pas.

On fait donc réagir sur la benzoquinone ou ses dérivés halogénés, le sulfurant (hyposulfite, sulfure alcalin, hydrogène sulfuré, etc.) puis l'acide *p*.-diaminothiosulfo mono ou bialcoylé asymétriquement ou les mercaptans et bisulfures correspondants (action de l'hyposulfite sur les *p*.-diamines correspondantes en présence d'un oxydant).

Aussi au lieu de prendre les produits formés, on peut condenser directement les quinones avec les *p*.-diamines en présence d'assez d'hyposulfite pour former à la fois le dérivé quinonique thioné et l'acide thio-sulfo de la *p*.-diamine.

Les colorants formés teignent le coton, sur bain de sulfure, en bleu ou en vert bleu. La résistance au lavage aux acides et à la lessive est celle des colorants soufrés, la résistance au chlore serait supérieure.

Procédé de fabrication de colorants sulfureux bruns [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 357986, 23 sept.-1905-22 janv. 1906).

Ex. I : On chauffe graduellement, à 250° C., un mélange de 50 parties de soufre, 12 parties de *m*.-toluylènediamine et 11 parties de *m*.-phénylènediamine ; pendant ce chauffage, il se produit un assez fort dégagement de sulfure d'hydrogène. On maintient cette température de 350°, jusqu'à ce que la masse soit assez friable, ce qui est le cas, au bout de 3 à 4 heures. Après refroidissement, on pulvérise soigneusement la masse et on l'introduit à environ 80° C. dans 90 parties de sulfure de sodium fondu d'abord au bain de vapeur.

On élève la température graduellement jusqu'à 110 à 120° C., et on l'y maintient assez longtemps pour rendre la fonte nettement soluble dans l'eau. Ce point atteint, on dissout la masse dans de l'eau et on précipite le colorant par l'addition d'acide chlorhydrique ou tout autre approprié. On filtre, on lave et on sèche.

Le produit obtenu forme une poudre brun jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissolvant facilement dans une solution de sulfure de sodium avec une coloration orangée, tandis que la nuance d'une telle solution, à l'état plus concentré, devient rouge brun. Le colorant d'une telle solution teint le coton mordancé en jaune brun clair, jouissant d'une solidité excellente au lavage.

Procédé de production de colorants sulfureux allant du jaune à l'orange [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 358017, 25 sept.-1905-24 janv. 1906).

On fait fondre ensemble 4 parties de soufre, 6 parties de diformylbenzidine: $OCHHN.C^6H^4.C^6H^4NH.HC.O$, (4) (1) (1) et 6 parties de *m*.-toluylènediamine; on chauffe ensuite la masse à la température de 220 à 230° C. et on maintient cette température pendant environ deux heures. En moulant soigneusement la fonte brute, on obtient une poudre brun rougeâtre que l'on peut utiliser directement pour la teinture; dans ce but, on dissout le colorant dans de l'eau en additionnant de sulfure de sodium. La solution, ainsi obtenue, donne une coloration jaune orange claire d'une solidité remarquable au lavage.

ENCRES. — **Matière colorante pour encres d'imprimerie et son mode de fabrication** [*P. Fireman*] (B. F. 357912, 21 sept. 1905-20 janv. 1906).

L'invention comprend :

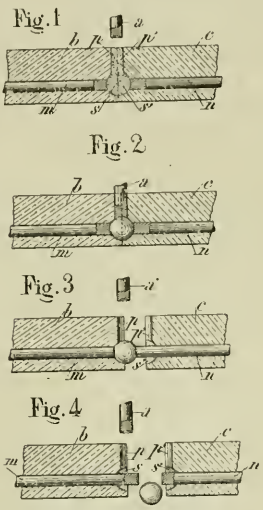
1° Un procédé de fabrication d'oxyde ferro-ferrique, noir, précipité, consistant à dissoudre un sel ferreux, à précipiter ce sel par une substance présentant une réaction alcaline, à oxyder le précipité par un courant d'air, en réglant le degré d'oxydation suivant l'oxydation que subira le précipité au cours du subséquent, puis à filtrer et à laver ce précipité, et à le sécher ensuite (le cas échéant à l'abri de l'air ou dans le vide).

2° Un oxyde ferro-ferrique précipité, sec, dans lequel le rapport du fer ferreux au fer ferrique est compris dans les limites d'environ 1 : 2 à 1 : 3 et qui, lorsqu'on le frotte sur du papier blanc, laisse une empreinte noire sans raies brunes, tandis que, lorsqu'on le mélange avec un vernis approprié, il imprime un noir franc.

DIVERS. — **Machine à façonner en boules la poudre de bleu, ainsi que toute matière analogue employée pour l'azurage ou pour d'autres usages** [*P. Wrobleski*] (B. F. 350395, 13 déc. 1904-23 janv. 1906).

L'objet de l'invention est une machine dans laquelle la poudre de bleu, par exemple, est comprimée au moyen d'un poinçon *a* dans un moule composé de deux parties *b* et *c*. On ajoute à cette poudre de bleu, une matière agglutinante telle que la dextrine.

Les deux parties *b* et *c* portent chacune, en creux, une demi-sphère *s*, *s'* de façon qu'en faisant correspondre les deux demi-sphères, on obtient une sphère



Machine à façonner.

parfaite comme on le voit sur la figure 1 du dessin ci-joint.

Au-dessus de chaque demi-sphère, est un demi-cylindre *p*, *p'* creux servant à l'introduction et à la compression de la poudre.

Le poinçon *a* descend lorsque les deux parties sont rapprochées et la sphère pleine de poudre de bleu. Dans cette descente, il comprime la poudre de bleu et la ramène au volume de la sphère. La boule de bleu est donc formée comme on le voit figure 2.

Les deux parties *b* et *c*, en s'écartant, laissent la boule libre. Mais la pression atmosphérique et l'adhérence de la poudre peuvent briser la boule. Pour y remédier, la tige *n* maintient la boule dans la demi-sphère de *d*, pendant que la pièce *c* s'écarte et prend la position indiquée sur la figure 3.

La tige *n* s'éloigne et la boule reste dans la demi-sphère de *b*, d'où elle est repoussée par la tige *m*, ainsi que l'indique la figure 4.

Le mouvement du poinçon s'obtient très facilement au moyen d'une bielle et le mouvement d'écartement de la pièce *c* s'obtient au moyen de cames calées sur l'arbre moteur.

Le remplissage de la sphère par la poudre destinée à être comprimée se fait au moyen d'une trémie mobile.

FIBRES TEXTILES.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé pour la fabrication de soie et textiles artificiels** [*H.-E.-A. Vittenet*] (B. F. 350383, 8 déc. 1904-19 janv. 1906).

D'après l'auteur, la solution du pyroxyline (nitrocellulose-collodion) dans l'acétone donne un collodion d'aspect physique très voisin du collodion à l'alcool-éther et qui se file aussi bien, à viscosité égale. Mais le fil obtenu est loin d'avoir les mêmes propriétés dans les deux cas. Tandis que le fil obtenu avec le collodion à l'alcool-éther est parfaitement translucide et possède un brillant et une souplesse qui justifient ses emplois, le collodion préparé dans les mêmes conditions avec la solution de pyroxyline dans l'acétone est opaque et plus cassant. Ces propriétés défectueuses paraissent être dues à ce qu'il se forme une combinaison moléculaire entre l'acétone et la pyroxyline qui présente, après l'évaporation de l'excès d'acétone qui la tenait en solution, une grande similitude d'aspect et de propriétés avec le celluloïd plutôt qu'avec la soie artificielle.

En dissolvant au préalable dans l'acétone, avant son emploi ultérieur, une quantité convenable d'acide sulfureux, on éviterait cet inconvénient.

La dissolution ainsi préparée peut être filée, suivant les cas, soit dans l'air seul, soit dans une atmosphère artificielle constituée par de l'acide sulfureux seul ou mélangé à de l'air sec ou humide.

Enfin, on peut filer directement dans cette même atmosphère artificielle, la solution de pyroxyline dans l'acétone pure.

Procédé pour la fabrication de fibres de soie artificielles [*R. Linkmeyer*] (B. F. 357837, 18 sept. 1905-16 janv. 1906).

Dans la fabrication de fibres artificielles au moyen de solutions ammoniacales de cellulose et d'oxyde de cuivre, on a récemment employé des bains de précipitation alcalins ou neutres, dans lesquels la solution de cellulose est injectée par des capillaires. Le cuivre se précipite ici tout d'abord dans la fibre sous forme de combinaisons plus ou moins insolubles et doit être éliminé ultérieurement de la fibre au moyen d'acides ou d'autres agents dissolvants de combinaisons cuivriques. Cette opération se fait plus facilement que la précipitation directe de la solution cupro-ammoniacale de cellulose au moyen d'acides, et la fibre produite est plus solide et plus luisante que celle produite par ladite précipitation directe.

Mais on a observé qu'on obtient un lustre bien plus élevé, combiné avec une plus grande finesse de la fibre et un toucher plus soyeux de la matière, lorsque l'élimination, au moyen d'acides ou d'autres dissolvants de la combinaison cuivrique présente dans la fibre, s'effectue par une tension simultanée, le meilleur effet étant obtenu, si la tension appliquée est tellement forte que la fibre s'allonge au delà de sa longueur initiale. On a trouvé en même temps que par analogie à l'action de l'acide sur les fibres de coton mercerisées tendues, l'allongement s'effectue le plus facilement au moment où agit l'acide, tandis qu'avant cette action, l'allongement demande un assez grand effort et qu'après l'action de l'acide, l'allongement n'est possible que dans une mesure très limitée.

L'exécution du procédé s'effectue de manière que les fils produits dans le bain neutre ou alcalin sont de préférence et préalablement lavés ou traités par des liquides appropriés ensuite soumis à la tension, au moyen d'une des méthodes connues, pendant le traitement par des acides ou d'autres dissolvants de combinaisons cuivriques, tension qui est de préférence suffisamment forte pour que la fibre s'allonge au delà de sa longueur initiale. Dès que l'action de l'acide est terminée, on peut cesser la tension sans que la fibre se rétrécisse à sa longueur initiale. On débarrasse ensuite les fibres des acides, et on les traite ultérieurement de la façon habituelle.

Au point de vue du séchage, les fibres, acidifiées sous tension, se comportent également différemment vis-à-vis des fibres acidifiées sans tension, attendu qu'elles possèdent déjà, après le séchage sans tension, un lustre de soie très prononcé, tandis que les dernières apparaissent dans le même cas, parfaitement dépourvues de lustre.

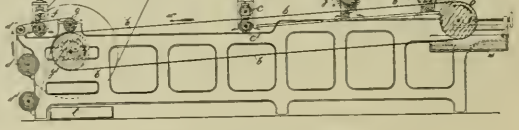
Dérivés de la cellulose et leur procédé de préparation [*G. W. Miles*] (B. F. 358079, 2 sept. 1905-26 janv. 1906).

Le point intéressant de ce brevet est d'obtenir des éthers de la cellulose, sans avoir besoin d'hydrater celle-ci au préalable.

On place 170 gr. de coton sec dans 680 c. c. d'acide acétique glacial avec 7 c. c. d'acide sulfurique; on laisse reposer une heure et on ajoute ensuite 470 c. c. d'anhydride acétique. Lorsque la solution devient claire, on ajoute 100 c. c. de la solution acide (90 % d'eau, 10 % d'acide sulfurique) et on laisse reposer le liquide plusieurs heures (dix à douze heures ou la nuit). On précipite ensuite par l'eau, on lave le précipité et on le sèche à la manière ordinaire. Cet éther de cellulose partiellement hydratée est soluble dans le chloroforme et l'on obtient, en partant de cette solution, une excellente pellicule imperméable et souple ; elle n'est qu'en partie soluble dans l'acétone.

APPRÊTS. — **Machine à revêtir les tissus de matières finement divisées** [*The Barnwell machine Company L^d*] (B. F. 358209, 2 oct. 1905-2 fév. 1906).

La machine du présent système comporte, dans l'exemple représenté, une feuille sans fin mobile *b* qui constitue la base temporaire de la matière de



Machine à revêtir les tissus.

revêtement, et qui est actionnée, à la manière usuelle, de façon à se mouvoir dans le sens indiqué par la flèche *m*. La base temporaire reçoit la tontisse en *m*, et elle est alors soumise, avec cette dernière, d'abord

à l'action d'un cylindre cannelé rotatif *l*, et puis à celle d'une brosse rotative *n* qui est commandée par une courroie de transmission *u*. Une fois la tontisse uniformément répartie sur la base temporaire *b* par le cylindre cannelé *l* et la brosse rotative *n*, elle est entraînée, à travers des cylindres presseurs *c*, c^1, vers le tissu de fond ou basse finale, qui vient d'un rouleau *d*, passe sur un rouleau de guidage d^2 et puis sous une pièce *f* qui y étale une couche de matière adhésive (telle qu'une dissolution de caoutchouc dans le naphte), et se rabat enfin autour d'un rouleau *g* vers la basse temporaire *b*. Les deux bases ayant ainsi été réunies, elles sont amenées à passer de concert, et avec la tontisse ou autre manière de revêtement qui se trouve entre elles, à travers des cylindres presseurs *g*, g^1; grâce à quoi le tissu de fond, ayant été enduit de matière adhésive comme il a été dit, il recueille la tontisse portée par la base temporaire *b* et s'enroule, ainsi revêtu, sur le rouleau *ad hoc* d^1.

Quand on le juge utile, on fait passer le tissu, dès qu'il a été pourvu de son revêtement, et avant son enroulement sur le rouleau d^1, sur un cylindre sécheur approprié.

Perfectionnement au procédé de traitement de la soie chargée avec les sels d'étain pour lui conserver ses qualités de résistance, ayant fait l'objet du brevet 347689 **du 5 nov. 1904** [*Soc. A^a C^a per la stagionatura e l'Assagio delle sete ed affini*] (B. F. 358033, 26 sept. 1905-24 janv. 1906).

Dans le mémoire annexé au brevet français n° 347689, du 5 novembre 1904 (1), était décrit un procédé de traitement des fils ou tissus de soie chargée par une solution diluée d'acide sulfocyanique ou de sels, ce traitement ayant pour but d'empêcher l'altération spontanée que subissent les fils ou tissus de soie chargés aux sels d'étain sous l'influence de la lumière, de la chaleur et des agents atmosphériques.

La présente invention a pour objet l'obtention du même résultat par l'emploi de la thiourée, de ses sels ou de ses dérivés de substitution et de l'hydroquinone et de ses dérivés, spécialement l'acide hydroquinonesulfonique et ses sels.

Le mode d'application sur écheveaux consiste à passer la fibre teinte dans la solution du composé choisi additionnée ou non d'une petite quantité d'un acide pour maintenir le craquant de la soie, à essorer et à sécher. Les doses à employer varient de 1/4 à 5 %.

L'application sur tissu peut se faire par foulardage, pulvérisation ou tout autre moyen mécanique. On peut également mélanger la substance protectrice à divers apprêts, et la combinaison de l'application de la substance protectrice à l'opération de l'apprêt des tissus par les procédés connus rentre également dans le cadre de la présente invention.

Ce mode de traitement, comme celui aux sulfocyanates, communique aux tissus chargés une grande résistance à l'action des agents atmosphériques, mais sans posséder l'inconvénient de donner de tissus sensibles aux taches de fer. Il leur communique en outre la propriété de résister à l'action de la sueur, ce qui permet d'éviter la formation des taches et altérations que subissent les fils ou tissus de soierie sous l'action de la sueur ou des substances renfermant des chlorures.

(1) *R. G. M. C.*

REVUE COMMERCIALE

IMPORTATION DE L'INDIGO A SUEZ

Indigo. — L'importation de l'indigo présente une diminution, en quantité, de 80 572 kil., et en valeur de 70 894 francs, sur celle de l'année dernière. Cette diminution est attribuable aux mauvaises récoltes effectuées dans les présidences de Madras et du Bengale.

Les remarques consignées dans de précédents rapports sont toujours exactes, à savoir que la lutte est toujours active entre les producteurs de l'Inde et les manufacturiers allemands qui préparent l'indigo artificiel ou indigo synthétique. Importé exclusivement d'Allemagne *viâ* Alexandrie, le produit artificiel gagne cette année, en valeur, 240 760 francs.

Dans l'Inde, on s'efforce d'améliorer les procédés de culture et de fabrication de l'indigo de façon à en abaisser le prix de revient.

LE COMMERCE DES MATIÈRES TINCTORIALES, COULEURS, TANNINS, ETC., POUR LA ROUMANIE EN 1904.

Au cours de l'année 1904, le commerce d'importation de la Roumanie a augmenté de 41 millions, si l'on compare les chiffres des statistiques de l'année 1903 avec ceux de 1904.

On verra, d'après le tableau ci-après, que ce chiffre est le plus élevé qui ait été atteint au cours des cinq dernières années.

	Tonnes.	Francs.
1900.....	412 105	216 985 878
1901.....	484 368	292 435 760
1902.....	462 333	283 344 549
1903.....	470 075	269 923 710
1904..... ...	525 294	311 371 613

On peut donc dire, en thèse générale, que la situation commerciale de la Roumanie est actuellement favorable et que ce pays continue à être grand acheteur des produits de ses voisins de l'Europe occidentale, y compris la France.

Matières tinctoriales, couleurs, tannins, etc. — La Roumanie a importé en 1904 une plus grande quantité de matières tinctoriales destinées à l'industrie : 1903, 481 889 francs; 1904, 6 065 476 francs.

Rentrent dans cette catégorie les matières pour apprêts : l'aniline, le bleu d'outre-mer, les laques-vernis, encres à dessiner, encres d'imprimerie, etc. La France arrive dans un bon rang avant l'Angleterre et l'Italie, mais après l'Autriche et l'Allemagne; son importation atteint un chiffre de 860 699 francs dont 330 000 francs pour les tannins.

PROPOSITION DE TARIFS SOUMIS A L'HOMOLOGATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS DU 12 AU 18 FÉVRIER 1906.

Nord. — Faire bénéficier les *extraits liquides de châtaigniers, de chêne, de hemlock ou de québrachos* en fûts, des prix des barèmes IV, par wagon de 8 000 kil. et V par wagon de 16 000 kil.

Les *ocres* en fûts ou en sacs acquiteront les prix du barème V, par wagon de 8 000 kil. Les prix de ce barème, ainsi que ceux du barème IV (applicable par wagon de 5000 kil.) sont réduits de 10 % pour les envois exportés par les points frontières franco-belges et les ports de mer du réseau du nord.

ÉCHOS ET NOUVELLES

LE VIe CONGRÈS INTERNATIONAL DE CHIMIE APPLIQUÉE DE ROME

Nous avons déjà annoncé que le VIe Congrès international de chimie appliquée, se tiendra à Rome, du 26 avril au 3 mars. Les dernières nouvelles que nous avons reçues, indiquant qu'il réussira, et digne de la grandeur de Rome. S. M. le Roi d'Italie, en personne, inaugurera le Congrès.

Les comités, qui ont été constitués dans les capitales du monde entier, ont fait connaître au bureau de Rome, la présence au Congrès des plus éminents chimistes et industriels, et indiqué les titres de communications qui seront faites au Congrès même. Le comité français qui siège à Paris (126, boulevard Magenta) a pour président d'honneur M. Berthelot, de l'Institut; pour président effectif, M. Henri Moissan, de l'Institut, et pour secrétaire général, M. F. Dupont.

L'industrie de la teinture doit tous ses progrès aux progrès de la chimie appliquée. C'est pour cela que tous ceux qui s'occupent de cette industrie et de celle des matières colorantes auront intérêt à assister aux discussions qui auront lieu, dans la 4e section du Congrès, entre les chimistes de divers pays. Parmi les communications annoncées au bureau du Congrès et se rattachant aux matières colorantes, nous signalons les suivantes :

Sur les matières premières de l'industrie des matières colorantes azoïques, par M. le professeur Émilio Nœlting, de Mülhouse; — *Sur l'action des aldhéhydes, sur les amines en présence des bisulfites, et des dérivés obtenus, sur la formation de nouveaux colorants dans les tissus au moyen de la formaldéhyde*, par M. le Dr R. Lepetit, de Garessio; — *Études systématiques sur l'absorption spectrale, appliquées à la solution des problèmes sur la constitution chimique des couleurs et des matières colorantes*, par M. W. N. Harttey, de Dublin; — *Sur l'état de l'industrie tinctoriale en Italie*, par MM. les Drs L. Caberti et G. Tagliani, de Milan.

Les chemins de fer italiens ont consenti une réduction de 60 % sur le prix des places pour MM. les congressistes et leurs dames. Une réduction de 40 à 60 %, suivant les distances, vient d'être consentie du 26 avril au 11 juin, sur tous les voyages que MM. les congressistes et leurs dames feront sur les chemins de fer italiens. Ceux qui iront au Congrès de Rome pourront visiter ainsi la grande Exposition internationale de Milan. La cotisation des membres du Congrès est fixée à 20 francs pour les hommes et à 15 francs pour les dames. Les communications relatives au Congrès doivent être adressées, promptement, à M. le professeur Villavecchia, secrétaire général du Congrès, à Rome (via della Luce, 3).

BIBLIOGRAPHIE

LE CHILI DE NOS JOURS. Son commerce, sa production et ses ressources. *Annuaire National*, 2e année (1905-1906). Rédigé par M. Adolfo ORTÚZAR, Consul général du Chili à New-York. En vente : chez P. Mouillot, 13, quai Voltaire. 1 volume in-8° raisin. Prix broché : 12 francs.

Cet ouvrage donne chaque année l'état exact du commerce du Chili avec la France, la Grande-Bretagne, l'Allemagne, la Belgique, l'Italie, l'Espagne, le Portugal, la Suisse et les Etats-Unis.

Il passe en revue un à un les articles de fabrication étrangère susceptibles de débouchés au Chili, avec l'indication des droits de douane, les usages locaux, les emballages, etc., etc.

Dans la partie minière, on trouve les plus précieuses informations sur la production chilienne de nitrate, cuivre, or, argent, manganèse, cobalt, borax, fer, antimoine, mercure, plomb, zinc, etc., etc., avec l'indication de chaque gisement et le nom du propriétaire.

Cette partie est suivie d'une traduction complète du Code des mines du Chili.

Une carte minéralogique du Chili est annexée au volume.

La partie agricole s'occupe de l'élevage en général, de l'industrie extractive, de la production des céréales, vignes, fourrages, etc., etc.

Une partie consacrée à l'histoire, à l'administration, à l'instruction publique, à la bienfaisance, aux chemins de fers, etc., au Chili.

Ce volume se termine par une liste des maisons de commerce établies au Chili : il est indispensable à toute personne qui cherche un débouché à ses produits au Chili ou désire y acheter les matières premières pour ses manufactures.

* * *

TABELLARISCHE ÜBERSICHT über die Kunstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Farberei uud Zengdruckt, von Dr A. LEHNE. Zweiter Erganzungs band Dritte (Schlutz). Lieferung. Berlin, 1906; prix : 7 fr. 50.

Cette troisième et dernière livraison comporte les colorants allant du n° 95 au n° 135. Elle offre naturellement le même intérêt que les autres.

ERRATUM

N° 111, 1er mars, p. 68, 1re col., ligne 38, *au lieu de :* les bobineurs reculent, *lire :* les bobinoirs voulus.

P. 69, 1re col., ligne 1, *au lieu de :* avait, *lire :* aurait.

Carte d'échantillons N° 4.

Au lieu de :	N^os	00	40	41	42	43	44
lire :	N^os	41	42	43	44	45	46

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Ed. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 113. — Tome X — 1er Mai 1906

ANALYSE DU COTON TEINT

RECHERCHE DE LA NATURE DU COLORANT (ANALYSE QUALITATIVE)

Par M. Georges CAPRON, chimiste-teinturier.

J'ai commencé cette étude par l'analyse des *Rouges* teints sur coton.

Rouges.

La méthode d'analyse du coton teint en rouge, que je vais décrire, est simple et à la portée de tous ; elle exige simplement une observation précise des diverses réactions que doit subir l'échantillon à analyser.

En quelques réactions caractéristiques, on peut connaître, avec certitude, la valeur d'un rouge qui doit être reproduit :

Savoir à quelle famille il appartient ;

S'il est solide :

Rouge d'Alizarine, Rouge de Paranitraniline ;

S'il doit résister au lavage et ne pas dégorger sur le blanc :

Rouge de Primuline, Diazo Écarlate, etc. ;

S'il doit résister à l'action des acides faibles : Rouge Dianthine, Benzo Écarlate, Écarlate diamine, etc.

S'il doit être de qualité plus inférieure et être alors très bon marché :

Rouge Congo, Benzopurpurine, etc.

Le teinturier, ainsi renseigné avec exactitude, peut juger s'il est en mesure de teindre le rouge demandé et il peut fixer un prix à son client, en toute connaissance de cause.

Réactifs.

Afin de rendre ma méthode applicable dans toutes les teintureries, j'ai choisi, comme réactifs, les produits commerciaux impurs que chaque teinturier a à sa disposition (il n'est donc nullement indispensable de se procurer des produits purs de laboratoire).

Voici la liste de ces réactifs :

Eau distillée. — On peut en recueillir à un purgeur automatique d'appareil à sécher ou autre, elle servira à préparer les solutions de sels.

I. — *Acide nitrique* concentré de 36 à 40° B. D = 1330 à 1380.

II. — *Acide sulfurique* concentré, de 59 à 60° B. D = 1690 à 1712.

III. — *Acide acétique* concentré de 7 à 8° B. D = 1050 à 1059 (40 %).

IV. — *Acide formique* concentré de 18 à 19° B. D = 1140 à 1152 (75 ou 80 %)

V. — Solution de *Carbonate de soude* (sel Solvay) à 10 % (prendre par exemple 50 gr. de carbonate de soude en poudre, les faire dissoudre dans 400 c. c. d'eau distillée chaude, puis à froid ; compléter au volume de 500 c. c., avec de l'eau distillée froide.

VI. — Solution *claire de chlorure de chaux* à 3 %. D = 1015 à 1020. A préparer au moment de s'en servir.

VII. — Solution d'*acide chromique* à 10 %. Lorsque l'on ne possède pas d'acide chromique cristallisé, on peut préparer la solution suivante qui sera employée avec le même succès :

A. — Solution de *bichromate de soude* à 20 %.

B. — Solution d'*acide sulfurique* à 41° B. D = 1400, que l'on obtient en versant doucement de l'acide sulfurique concentré dans très peu d'eau, par exemple 75 c. c., laissant refroidir et titrant à froid jusqu'à ce que l'on arrive à 41° B. ou D = 1400.

Prendre 300 c. c. solution A et y ajouter peu à peu 100 c. c. solution B.

Les 400 c. c. obtenus seront notre solution d'*acide chromique*.

VIII. — Solution de *chlorure de titane* à 10 %, si l'on possède du chlorure de titane

liquide à 20 %, le couper avec son volume d'eau distillée.

IX. — Solution d'*hydrosulfite de soude formaldéhyde* à 10 % (j'ai employé l'*hyraldite A* de Cassella). A préparer de préférence au moment de s'en servir.

X. — Solution de *sel d'étain* à 10 % (*protochlorure d'étain*) à préparer, de préférence, au moment de s'en servir.

XI. — Solution de *sulfate de cuivre* à 10 %.

XII. — Solution de *bichromate de soude* à 10 %.

XIII. — Solution de *bioxyde de sodium* à 10 %. Verser doucement, et en agitant légèrement, le Bioxyde de sodium dans l'eau froide. A préparer au moment de s'en servir.

XIV. — Alcool de grains (éthylique) à 92-94 %. D = 0,822 à 0,826 à T = 22° C.

XV. — *Eau régale*. A préparer en mélangeant ensemble, à froid, 30 c. c. acide nitrique de 36 à 40° B. et 120 c. c. acide chlorhydrique de 19 à 22° B.

Matériel et Instruments indispensables.

15 flacons bouchés à l'émeri.

12 tubes à essai et leur support.

1 brûleur à gaz Bunsen et son support (ou même une simple lampe à alcool assez forte et son support).

1 capsule en porcelaine ou même une capsule en tôle émaillée pour faire dissoudre les sels et laver les échantillons analysés.

1 baguette de verre (agitateur).

1 éprouvette graduée de 250 c. c. ou de 500 c. c.

1 aréomètre de Baumé ou un densimètre.

La balance de la teinturerie peut fort bien être utilisée pour la préparation des réactifs.

Classification des rouges analysés.

Rouges substantifs, teintures directes.

Rouge Congo, de F. Bayer et Cie.
Benzopurpurine 4B, de F. Bayer et Cie.
Purpurine brillante R, de A. G. F. A. Berlin.
Rouge diamine 5B, de Cassella.
Purpurine diamine 3B, de Cassella.
Rouge toluylène, de Œhler.
Écarlate colombia solide 4B, de A. G. F. A. Berlin.
Benzo écarlate solide 4BS, de F. Bayer et Cie.
Écarlate brillant diamine S, de Cassella.
Rouge dianthine 4B, de Brooke, Simpson et Spiller.
Purpurine diamine 6B, de Cassella.
Rouge solide diamine F, de Cassella.

Rouges substantifs, teintures diazotées et développées.

Rouge de primuline, de Cassella.
Diazo écarlate brillant 2BL, de F. Bayer et Cie.

Rouge basique sur mordant tannate d'antimoine (mélange).

Mélange. { Safranine FF extra, de Bayer et Cie.
Rhodamine B, de F. Bayer et Cie.
Auramine II, de Meister, Lucius et Brüning. }

Rouge de paranitraniline, de Meister, Lucius et Brüning.
Rouge d'alizarine, de Meister, Lucius et Brüning et de la Badische A. S. F.

Marche de l'analyse.

On peut analyser qualitativement un rouge teint sur coton en employant le tableau A *ou* le tableau B *ou* le tableau C, *ou* le tableau D, c'est une question de préférence personnelle. Lorsqu'on les aura utilisés quelquefois tous quatre, on se décidera pour l'un ou pour l'autre. Il est entendu qu'il est nécessaire de diviser l'échantillon à analyser en plusieurs parties et de garder une de ces parties comme type pour la comparer avec les morceaux qui ont subi une réaction.

Lorsque, dans les tableaux A, B, C et D, j'indique « nouvel échantillon », je veux dire qu'il faut prendre une nouvelle partie de l'échantillon à analyser pour effectuer une nouvelle réaction.

Tableau A.

Une partie de l'échantillon à analyser est traitée, pendant 30 minutes, avec un peu d'*acide sulfurique* concentré à 60° B., à froid. Le tout est ensuite versé dans un demi-tube à essai d'eau froide, légèrement agité et mis au repos pendant 30 minutes; examiner et noter la réaction.

- Liqueur jaune serin, fibre jaune serin. — *Rouge d'alizarine.*
- Liqueur gris bleuté, gris mauve ou gris cendré, fibre noire ou bleue.
  - Nouvel échantillon touché avec une goutte d'*acide formique* concentré 19° B.
    - Tache noire. L'échantillon taché est ensuite lavé à l'eau froide et examiné.
      - La tache reste noire. — *Rouge Congo.*
      - La tache devient marron noir.
        - Nouvel échantillon traité avec *sulfate de cuivre* 10 % au bouillon 5 minutes.
          - La couleur de la solution reste normale, bleue. — *Benzo-purpurine 4B.*
          - La liqueur devient olive vert terne. — *Purpurine brillante R.*
      - La tache redevient rouge. — *Rouge diamine 5B.*
    - Tache rouge foncé brunâtre *ou* rien, reste rouge.
      - Nouvel échantillon traité avec la solution de *sulfate de cuivre* à 10 %, au bouillon 5 minutes.
        - La couleur de la solution reste normale, bleue.
          - Nouvel échantillon traité avec la solution d'*hydrosulfite de soude formaldéhyde* à 10 % et quelques gouttes d'*acide acétique*, au bouillon 2 ou 3 minutes et lavé.
            - Est décoloré, rosé très pâle. — *Purpurine diamine 3B.*
            - Est éclairci et terni. Rouge rose. — *Rouge toluylène.*
        - La liqueur devient olive vert terne. — *Écarlate Colombia solide 4B.*
- Liqueur gris olive verdâtre, fibre marron olivâtre.
  - Nouvel échantillon traité pendant 30 minutes avec un peu d'*acide nitrique* concentré 37-40° B., à froid, le tout est ensuite versé dans un demi-tube à essai d'eau froide, agité et laissé reposer 30 minutes.
    - Liqueur olive verdâtre clair, fibre décolorée. — *Rouge basique sur tannin.*
- Liqueur rose plus ou moins brunâtre, fibre rouge ou brun plus ou moins foncé.
  - Nouvel échantillon traité avec une solution d'*acide chromique* à 10 %, chauffé jusqu'au bouillon et lavé *immédiatement.*
    - La fibre est décolorée.
      - Nouvel échantillon traité avec l'*hydrosulfite de soude formaldéhyde* à 10 % et quelques gouttes d'*acide acétique* à 8° B., au bouillon 2 ou 3 minutes et lavé.
        - Fibre orangé rougeâtre. — *Rouge de primuline.*
        - Fibre rouge.
          - Nouvel échantillon traité avec solution de *carbonate de soude* à 10 %, au bouillon 5 minutes.
            - Liqueur rose ponceau clair.
              - Nouvel échantillon traité avec *sulfate de cuivre* à 10 %, au bouillon 5 minutes.
                - La couleur de la sol. reste normale bleue. — *Benzo écarlate solide 4BS.*
                - La liqueur devient olive vert terne. — *Écarlate brillant diamine S.*
            - Liqueur incolore. — *Diazo écarlate brillant 2BL.*
        - Fibre rose clair. — *Rouge dianthine 4B.*
        - Fibre décolorée rose très pâle. — *Purpurine diamine. 6B.*
        - Fibre décolorée blanche. — *Rouge solide diamine F.*
    - La fibre reste rouge. — *Rouge de paranitraniline.*

Tableau B.

Une partie de l'échantillon à analyser est traitée avec l'*hydrosulfite de soude formaldéhyde* à 10 % et quelques gouttes d'*acide acétique*, au bouillon deux à trois minutes, puis lavée.

- La fibre est *décolorée*. Blanc, brun, rose ou havane très pâle.
  - Nouvel échantillon touché avec une goutte d'*acide sulfurique* concentré (66° B.) pendant deux minutes, puis lavé et placé dans un tube à essai contenant de l'eau. Examiner la réaction.
    - Tache rouge foncé noirâtre, redevient rouge au lavage. — *Rouge dianthine 4B.*
    - Tache bleu clair, vif, redevient rouge au lavage. — *Rouge basique sur tannin.*
    - Tache noire redevient rouge au lavage. — *Rouge solide diamine F.*
    - La tache est noire et elle reste noire au lavage.
      - Nouvel échantillon touché avec une goutte d'*acide acétique* concentré, 8° B., pendant cinq minutes, puis lavé et placé dans un tube à essai contenant de l'eau.
        - Tache noire, reste noire au lavage. — *Rouge Congo.*
        - Tache marron noir, reste marron noir au lavage.
          - Nouvel échantillon traité avec *sulfate de cuivre* à 10 %, au bouillon 5 minutes.
            - La liqueur ne change pas. — *Benzo purpurine 4B.*
            - La liqueur devient olive vert terne. — *Purpurine brillante R.*
        - Tache marron noir, redevient rouge au lavage. — *Purpurine diamine 6B.*
        - Tache marron rougeâtre très foncé, redevient rouge au lavage. — *Rouge diamine 5B.*
        - Tache rouge foncé brunâtre, redevient rouge au lavage. — *Purpurine diamine 3B.*
- La fibre est devenue *orangé rougeâtre*. La liqueur est jaunâtre. — *Rouge de primuline.*
- La fibre reste *rouge* ou est légèrement *éclaircie rouge rose*.
  - Nouvel échantillon touché avec une goutte d'*acide sulfurique* concentré (66° B.) pendant deux minutes, puis lavé et placé dans un tube à essai contenant de l'eau. Noter la réaction.
    - Tache décolorée jaune serin. — *Rouge d'alizarine.*
    - Rien, est rouge. — *Rouge de paranitraniline.*
    - Tache marron noirâtre, redevient rouge au lavage.
      - Nouvel échantillon traité avec *carbonate de soude* à 10 %, au bouillon 5 minutes.
        - Liqueur rose ponceau clair. — *Benzo écarlate solide 4BS.*
        - Liqueur incolore. — *Diazo écarlate brillant 2BL.*
    - Tache rouge noirâtre, devient noir cendré au lavage. — *Rouge toluylène.*
    - Tache noire, redevient plus ou moins vite rouge au lavage.
      - Nouvel échantillon traité 30 minutes avec un peu d'*acide sulfurique* concentré, puis versé dans un demi-tube à essai d'eau, laissé reposer 30 minutes.
        - Liqueur légèrement rosée, fibre marron noirâtre. — *Écarlate brillant diamine S.*
        - Liqueur gris mauve, rose clair, fibre noir, mauve brunâtre. — *Écarlate Colombia solide 4B.*

Tableau C.

Une partie de l'échantillon à analyser est touchée avec une goutte d'*acide formique concentré* à 19° B.; après 15 minutes, noter la réaction, puis laver l'échantillon et le placer dans un tube à essai avec de l'eau froide et l'examiner à nouveau.

- La tache est noire.
  - Reste noire au lavage. → *Rouge Congo.*
  - Devient marron noirâtre au lavage. → Nouvel échantillon traité pendant 30 minutes à froid avec un peu d'*acide sulfurique* concentré, 60° B., le tout versé dans un demi-tube à essai d'eau froide, légèrement agité et laisse reposer 30 minutes.
    - Liqueur gris bleuté clair, fibre noire. → *Benzo purpurine 4B.*
    - Liqueur gris mauve, rougeâtre clair, fibre noire. → *Purpurine brillante R.*
  - Devient vieux rouge foncé, terne au lavage. → *Purpurine diamine 6B.*
  - Redevient rouge. → *Rouge diamine 5B.*
- La tache est rouge foncé brunâtre, elle revient rouge au lavage. → Nouvel échantillon traité avec solution de *chlorure de chaux* comme ci-contre.
  - Décoloré, havane très clair. → *Purpurine diamine 3B.*
  - Orangé puis jaune serin. → *Rouge solide diamine F.*
- Rien, reste rouge *ou* le rouge fonce légèrement. → Nouvel échantillon traité avec la solution de *chlorure de chaux* à 3 %. Densité : 1015 à 1020. Chauffer jusqu'à l'ébullition, cesser de chauffer, laisser reposer pendant deux ou trois minutes, puis laver et noter la réaction (1).
  - A pâli légèrement, reste rouge. → *Rouge de paranitraniline.*
  - Décoloré, devenu jaune serin. → *Rouge de primuline.*
  - Décoloré, blanc *ou* havane très clair. → Nouvel échantillon traité avec une solution de *sel d'étain (protochlorure)* à 10 %, additionné de quelques gouttes d'*acide chlorhydrique* concentré, 20 ou 21° B., au bouillon cinq minutes, puis laver à l'eau froide et noter la réaction.
    - Reste rouge. → Nouvel échantillon traité avec solution de *carbonate de soude* à 10 %, au bouillon cinq minutes.
      - Liqueur rose ponceau clair. → *Benzo écarlate solide 4BS.*
      - Liqueur incolore. → *Diazo écarlate brillant 2BL.*
    - Décoloré, devenu orangé vif, liqueur jaune vif foncé. → *Rouge d'alizarine.*
    - Décoloré. crème pâle. → *Rouge toluylène.*
    - Décoloré, devenu rose violacé vif. → *Rouge basique sur tannin.*
    - Décoloré, rose saumon clair assez vif. → Nouvel échantillon traité pendant 30 minutes avec un peu d'*acide nitrique* concentré, 37-40° B., à froid. Le tout est ensuite versé dans un demi-tube à essai d'eau froide, agité et mis au repos 30 minutes, puis examiné.
      - Liqueur havane rose clair, fibre noire mauve grenaté terne. → *Écarlate Colombia solide 4B.*
      - Liqueur rose terne très pâle, fibre violet mauve noirâtre sale. → *Écarlate brillant diamine S.*
      - Liqueur presque incolore, fibre *rouge* vif. → *Rouge dianthine 4B.*

(1) Il faut tenir compte que CERTAINS *rouges d'alizarine* sont blanchis par suite de cette action du *chlorure de chaux* tandis que d'AUTRES résistent parfaitement et restent ROUGES comme le *rouge de paranitraniline.* Pour distinguer ces deux rouges, traiter un nouvel échantillon avec l'*acide chromique (tableau N)*, le rouge de paranitraniline *reste rouge*; le rouge d'alizarine est *décoloré, blanc.*

Tableau D.

Une partie de l'échantillon à analyser est traitée avec la solution d'*acide chromique* à 10 % *ou* avec la combinaison de *bichromate de soude* et d'*acide sulfurique* (voy. tabl. N), chauffé jusqu'à l'ébullition; vider la liqueur et laver *immédiatement*.

- Reste rouge.
  - *Rouge de paraniline.*
  - Tache noire, reste noire au lavage.
    - *Rouge Congo.*
- Décoloré, *jaune légèrement orangé.*
  - *Rouge de primuline.*

La fibre est décolorée, blanc ou gris beige sale.

Nouvel échantillon touché avec une goutte d'*acide acétique* concentré, 8° B.; après cinq minutes, noter la réaction. L'échantillon est ensuité lavé, puis placé dans un tube à essai avec de l'eau froide.

- Tache marron noir, reste marron noir au lavage.
  - Nouvel échantillon traité avec *sulfate de cuivre* à 10 %, au bouillon cinq minutes.
    - La liqueur ne change pas. — *Benzopurpurine 4B.*
    - La liqueur devient olive vert terne. — *Purpurine brillante R.*
- Tache marron noir, redevient rouge au lavage. — *Purpurine diamine 6B.*
- Tache marron rougeâtre très foncé, redevient rouge au lavage. — *Rouge diamine 5B.*
- Tache rouge foncé brunâtre, redevient rouge au lavage. — *Purpurine diamine 3B.*

La nuance de la fibre reste rouge ou elle fonce légèrement.

Nouvel échantillon touché avec une goutte d'*acide nitrique* concentré, 37-40° B.; après 5 minutes, noter la réaction. L'échantillon est ensuite lavé, puis placé dans un tube à essai avec de l'eau froide.

- Tache bleu terne clair, constaté après lavage que la fibre est décolorée. — *Rouge basique* (mélange).
- Tache orangé rougeâtre terne qui ne change pas au lavage. — *Rouge d'alizarine.*
- La fibre rouge fonce légèrement. — *Benzo écarlate solide 4BS.*
- Tache noire, redevient rouge au lavage.
  - Nouvel échantillon traité pendant 30 min. avec un peu d'*acide sulfurique* conc., 60° B., à froid. Le tout est ensuite versé dans un demi-tube à essai d'eau froide, légèrement agité et mis au repos pendant 30 m.; examiner et noter la réaction.
    - Liqueur gris mauve rosé terne clair, fibre noire mauve brunâtre. — *Ecarlate Colombia solide 4B.*
    - Liqueur légèrement rosée, fibre marron noirâtre. — *Ecarlate brillant diamine S.*
- Tache noire, après lavage il reste une tache brunâtre. — *Rouge solide diamine F.*
- Tache rouge grenat noirâtre foncé, après lavage la tache subsiste. — *Rouge toluylène.*
- Tache rouge très foncé, redevient rouge au lavage.
  - Nouvel échantillon traité avec *carbonate de soude* à 10 %, au bouillon 5 minutes.
    - Liqueur incolore. — *Diazo-écarlate brillant 2BL.*
    - Liqueur rouge ponceau clair. — *Rouge dianthine 4B.*

Les tableaux suivants E, F, G,.... U donnent les réactions produites par chaque réactif sur les différents rouges.

En examinant ces tableaux on se rendra compte exactement des réactions qui sont décrites dans les tableaux précédents A, B, C et D.

Lorsqu'un résultat a été obtenu, grâce aux tableaux A, B, C ou D, on peut le confirmer par une ou plusieurs autres réactions caractéristiques du colorant trouvé, réactions que l'on trouvera dans les tableaux E à U.

Tableau E.

Toucher l'échantillon avec une goutte d'*acide nitrique* concentré, 37-40° B. Après 5 minutes, noter la réaction puis laver l'échantillon et le placer dans un tube à essai avec de l'eau.

Colorants teints sur coton.		Couleur de la tache produite par l'acide nitrique.	Aspect de la tache après lavage et séjour dans l'eau.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Tache noire.	Tache noire.
	Benzopurpurine 4B.	— noir bleuté.	— marron noir foncé.
	Purpurine brillante R.	— noire.	— —
	Rouge diamine 5B.	— noire.	— —
	Purpurine diamine 3B.	— noire.	Redevient rouge.
	Rouge toluylène.	— rouge grenaté noir, fonc.	Lég. tache grenat bleuté, terne clair.
	Écarlate Colombia solide 4B.	— noire.	Redevient rouge.
	Benzo écarlate solide 4BS.	Reste rouge, fonce légèrem.	Est rouge.
	Écarlate brillant diamine S.	Tache noire.	Redevient rouge.
	Rouge dianthine 4B.	— rouge très foncé.	Est rouge.
	Purpurine diamine 6B.	— noire.	Tache brun noirâtre grenaté.
	Rouge solide diamine F.	— noire.	Tache brunâtre.
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— rouge foncé.	Est rouge.
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— rouge tr. foncé grenaté.	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— bleu terne claire.	Est décolorée, rosée sale.
Rouge de paranitraniline.		Reste rouge, fonce légèrem.	Est rouge.
Rouge d'alizarine.		Tache orangé rougeâtre terne.	Tache orangé rougeâtre.

Tableau F.

Toucher l'échantillon avec une goutte d'*acide sulfurique* concentré, 60° B., Après 2 minutes, noter la réaction, puis laver l'échantillon et le placer dans un tube à essai avec de l'eau.

Colorants teints sur coton.		Couleur de la tache produite par l'acide sulfurique.	Aspect de la tache après lavage et séjour dans l'eau.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Tache noire.	Tache noire.
	Benzopurpurine 4B.	— noir bleuté.	— noire rougeâtre.
	Purpurine brillante R.	— noir bleuté.	Échantillon noir, tache rouge.
	Rouge diamine 5B.	— noire.	Tache noire rougeâtre.
	Purpurine diamine 3B.	— noire.	— noire bleue.
	Rouge toluylène.	— rouge noirâtre.	— — ardoisée, échant. rouge.
	Écarlate Colombia solide 4B.	— noire.	Redevient rouge.
	Benzo écarlate solide 4BS.	— marron rouge noirâtre.	—
	Écarlate brillant diamine S.	— noire.	—
	Rouge dianthine 4B.	— rouge foncé dev. noirâtre.	Tache noirâtre, échant. marron grenaté foncé.
	Purpurine diamine 6B.	— noire.	Redevient rouge.
	Rouge solide diamine F.	— noire.	—
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— marron rouge noirâtre.	—
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— marron noirâtre.	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— bleu clair assez vif.	—
Rouge de paranitraniline.		Fonce légèrement, est rouge.	Est rouge.
Rouge d'alizarine.		Décoloré, tache jaune serin.	Reste jaune serin.

Tableau G.

Toucher l'échantillon avec une goutte d'*acide acétique* à 40 % = 8° B., après 15 minutes noter la réaction, puis laver l'échantillon et le placer dans un tube à essai avec de l'eau.

Colorants teints sur coton.		Couleur de la tache produite par l'acide acétique.	Aspect de la tache après lavage et séjour dans l'eau.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Tache noire.	Tache noire.
	Benzopurpurine 4B.	— marron noir.	— marron noirâtre.
	Purpurine brillante R.	— marron noir.	— —
	Rouge diamine 5B.	— — rougeâtre tr. foncé.	Redevient rouge.
	Purpurine diamine 3B.	— rouge foncé brunâtre.	Est rouge.
	Rouge toluylène.	Reste rouge.	—
	Écarlate Colombia solide 4B.	—	—
	Benzo écarlate solide 4BS.	—	—
	Écarlate brillant diamine S.	Fonce légèrement, est rouge.	—
	Rouge dianthine 4B.	Reste rouge.	—
	Purpurine diamine 6B.	Tache noire marron.	—
	Rouge solide diamine F.	Fonce légèrement, est rouge.	—
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	Reste rouge.	—
	Diazo écarlate brillant 2BL.	—	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	—	—
Rouge de paranitraniline.		—	—
Rouge d'alizarine.		—	—

Tableau H.

Toucher l'échantillon avec une goutte d'*acide formique* à 75-80 % = 19° B., après 15 minutes noter la réaction, puis laver l'échantillon et le placer dans un tube à essai avec de l'eau.

Colorants teints sur coton.		Couleur de la tache produite par l'acide formique.	Aspect de la tache après lavage et séjour dans l'eau.
Rouges substantifs, teintures diverses.	Rouge Congo.	Tache noire.	Tache noire.
	Benzopurpurine 4B.	— noir bleuté.	— marron noirâtre.
	Purpurine brillante R.	— —	— —
	Rouge diamine 5B.	— noire.	Redevient rouge.
	Purpurine diamine 3B.	— rouge foncé brunâtre.	—
	Rouge toluylène.	Fonce légèrement, est rouge.	Est rouge.
	Écarlate Colombia solide 4B.	— —	—
	Benzo écarlate solide 4BS.	Reste rouge.	—
	Écarlate brillant diamine S.	Fonce légèrement, est rouge.	—
	Rouge dianthine 4B.	Reste rouge.	—
	Purpurine diamine 6B.	Tache noire, marron foncé.	Tache rouge foncé terne.
	Rouge solide diamine F.	— rouge foncé brunâtre.	Redevient rouge.
Rouges diazotés et développés	Rouge de primuline.	Reste rouge.	Est rouge.
	Diazo écarlate brillant 2BL.	Fonce légèrement, est rouge.	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	Reste rouge.	—
Rouge de paranitraniline.		—	—
Rouge d'alizarine.		—	—

Tableau J.

L'échantillon est traité pendant 30 minutes avec un peu d'*acide sulfurique* concentré à 60° B., à froid. Le tout est ensuite versé dans un demi-tube à essai d'eau froide, légèrement agité et mis au repos pendant 30 minutes; examiner et noter la réaction.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la liqueur.	Aspect de ce qui reste de la fibre traitée.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Liq. gris bleuté clair.	Fibre noire.
	Benzopurpurine 4B.	— —	Échantillon noir.
	Purpurine brillante R.	— gris mauve rougeâtre clair.	—
	Rouge diamine 5B	— gris bleuté clair.	—
	Purpurine diamine 3B.	— gris ardoise clair.	—
	Rouge toluylène.	— bleu cendré ardoisé clair.	Éch. bleu cendré terne foncé.
	Écarlate Colombia solide 4B.	— gris mauve rosé terne clair.	— noir mauve brunâtre.
	Benzo écarlate solide 4BS.	— rose brunâtre pâle.	— rouge ponceau.
	Écarlate brillant diamine S.	— légèrement rosée.	— marron noirâtre.
	Rouge dianthine 4B.	— rouge ponceau assez vif (précipité).	— rouge.
	Purpurine diamine 6B.	— rose brunâtre pâle.	— marron noirâtre.
	Rouge solide diamine F.	— légèrement brunâtre.	— —
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— rose brunâtre pâle.	— rouge.
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— —	— rouge brun assez foncé.
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— gris olive verdâtre clair.	— marron olivâtre sale.
Rouge de paranitraniline.		— rouge ponc. orangé terne cl.	— rouge vif.
Rouge d'alizarine.		— jaune serin clair	— jaune serin.

Tableau K

L'échantillon est traité pendant 30 minutes avec un peu d'*acide nitrique* concentré, 37 ou 40° B., à froid. Le tout est ensuite versé dans un demi-tube à essai d'eau froide, agité et mis au repos pendant 30 minutes; examiner et noter la réaction.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la liqueur.	Aspect de l'échantillon traité.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Liq. havane très pâle.	Éch. noir.
	Benzopurpurine 4B.	— havane clair terne.	— noir.
	Purpurine brillante R.	— havane marron rosé.	— noir brun.
	Rouge diamine 5B.	— —	— —
	Purpurine diamine 3B.	— gris rose très pâle.	— en partie décol. gris violacé.
	Rouge toluylène.	— rose légèrem. violacé brunâtre.	— mauve grisâtre sale.
	Écarlate Colombia solide 4B.	— jaune havane rose clair.	— noir mauve grenaté terne.
	Benzo écarlate solide 4BS.	— havane très pâle.	— rouge.
	Écarlate brillant diamine S.	— rose terne très pâle.	— violet noirâtre sale.
	Rouge dianthine 4B.	— presque incolore.	— rouge vif.
	Purpurine diamine 6B.	— rose terne très pâle.	— en partie décol. gris violacé.
	Rouge solide diamine F.	— havane pâle.	— décoloré havane terne clair.
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— havane très clair.	— rouge.
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— incolore.	— rouge foncé.
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— olive verdâtre clair.	— décoloré.
Rouge de paranitraniline.		— presque incolore rosée.	— rouge vif.
Rouge d'alizarine.		— jaune très clair.	— orangé vif.

(*A suivre.*)

A PROPOS DES ENLEVAGES SUR GRENAT α-NAPHTYLAMINE

Par MM. Lucien BAUMANN et Georges THESMAR.

Dans un article intitulé « Le vaporisage à haute température, à la continue », publié dans le dernier numéro de la *Revue générale des matières colorantes*, M. Léon Lefèvre soumet à une critique comparée, d'une part, le procédé de rongeage à haute température du grenat α-naphtylamine par l'hyraldite (A ou W) seul et, d'autre part, notre procédé d'enlevage de cet azoïque par l'hydrosulfite-formaldéhyde en présence de citrate de fer et de nitrite, procédé n'exigeant pas des conditions de vaporisage spéciales.

Afin de mieux faire ressortir les avantages du vaporisage à haute température qu'il cherche à mettre en lumière, M. Lefèvre énumère toute une série d'inconvénients dont souffrirait notre procédé, pour en arriver finalement à la conclusion que nos blancs sont *moins purs* que ceux obtenus par vaporisage à haute température. Nous laissons les lecteurs de la *Revue générale des matières colorantes* juges de cette appréciation qui est absolument contraire à notre propre opinion. Un coup d'œil jeté sur la carte d'échantillons n° 4 suffit pour vérifier le fait. A part le blanc de l'échantillon n° 38 dont la pureté relative est surtout due à la présence d'une quantité considérable d'oxyde de zinc, les trois autres échantillons présentent un blanc d'une teinte jaunâtre très prononcée et que nul ne saurait qualifier de pur. Il est évident, à cet égard, que les blancs de nos échantillons avec enluminages multicolores ne peuvent entrer en ligne de compte, vu le salissage inévitable par les rongeants colorés lors de l'impression et pendant le finissage.

En prenant la défense de notre procédé d'enlevage sur grenat α-naphtylamine, nous n'avons nullement l'intention de contester les bonnes qualités du nouvel appareil à vaporiser à haute température système Simon et Weckerlin. Toutefois le fait qu'il permet de produire avec l'hyraldite seule des enlevages sur grenat α-naphtylamine ne diminue en rien la valeur pratique de notre procédé au nitrite qui, tant au point de vue économique qu'à tout autre égard, supporte aisément la comparaison.

En dépit des dépréciations dont il a été l'objet à plusieurs reprises, ce procédé a fait ses preuves les plus éclatantes. Depuis neuf mois que nous l'appliquons dans la Manufacture Émile Zundel, il a servi à fabriquer plus de 15000 pièces de grenat α-naphtylamine rongé blanc et multicolore, et cela sans qu'il y ait eu à constater aucun accroc sérieux.

Grâce à son puissant pouvoir réducteur, ce rongeant présente, même pour les dessins les plus délicats, une sécurité de travail que même le procédé d'enlevage sur rouge para ne possède pas.

Nous ne parlerons pas du rongeant alcalin au sulfoxylate de soude-formaldéhyde additionné de solution ferrique alcaline que nous avons abandonné depuis longtemps, mais qui néanmoins donnait d'excellents résultats sur les tissus serrés. Nous tenons cependant à dire que nous n'avons jamais recommandé l'addition « d'oxyde ou d'hydroxyde ferreux, de poudres de fer », et d'autres produits figurant dans les brevets de la Badische Anilin und Soda-Fabrik.

La nouvelle couleur au nitrite que nous employons actuellement contient une quantité d'hydrosulfite-formaldéhyde qui correspond à 480 ‰ d'hyraldite A (à 50 % de sulfoxylate-formaldéhyde); elle n'est donc que d'un cinquième plus concentrée que la couleur pour le rongeage à haute température. Un tiers de cette quantité de produit réducteur, soit 160 ‰ rentre dans la couleur sous forme d'hydrosulfite-formaldéhyde ou d'hyraldite ordinaire (à 50 % de sulfoxylate-formaldéhyde), tandis que les deux autres tiers y sont incorporés sous forme de rongalite C (320 hyraldite à 50 % = 160 sulfoxylate-formaldéhyde pur = 184 rongalite à 87 %). Ces produits, dissous dans l'épaississant amidon-adragante, sont additionnés de citrate de fer, de glycérine et de nitrite.

Nous ne voyons pas en quoi cette couleur peut paraître compliquée. Elle se conserve très bien sans décomposition aucune, s'imprime à merveille et surtout, ronge avec facilité dans le petit Mather-Platt ordinaire, ce qui constitue le principal mérite que nous lui vantons.

Quant à son prix de revient, il faut reconnaître que si, d'une part, il est un peu plus élevé que celui de la couleur pour enlevage à haute température, c'est que, d'autre part, la couleur au nitrite permet de ronger jusque dans les plus petites finesses un grenat sensiblement plus foncé que celui des échantillons 39 et 40 (rongé blanc et rose). Nous sommes convaincus qu'à intensité égale de nuance, les prix de revient des deux couleurs produisant un effet de rongeage égal ne différeront guère l'un de l'autre.

Les petits Mather-Platt que nous employons ne possèdent aucun aménagement spécial, et ceci est un point sur lequel nous tenons à insister tout particulièrement. Nous n'avons jamais dit que notre procédé exigeait l'absence de toute trace d'air pendant le vaporisage. Nos appareils sont sans modifications ceux que possèdent toutes les fabriques d'indienne et qui sont employés couramment pour l'article noir Prud'homme. Ils n'ont ni corps de chauffage intérieur, ni installation de surchauffe de la vapeur, etc., et sont restés tels que nous les avions avant l'introduction des articles enlevage à l'hydrosulfite-formaldéhyde. La vapeur, à

l'entrée des appareils, a 2 kil. de pression ; son admission à l'intérieur de la cuve n'est pas augmentée plus que de coutume. Quant à la dimension des petits Mather-Platt, il convient de donner la préférence aux appareils de petit volume qui donnent les meilleurs résultats. Leurs parois doivent être soigneusement isolées de l'extérieur par une épaisse couche de matière calorifuge. La température intérieure ne dépasse jamais 102-103° C. ; la durée du vaporisage est de 3-3 $^1/_2$ minutes. L'interstice des fentes d'entrée et de sortie de la marchandise est réduit au minimum possible. Tels sont les appareils que nous employons et qui travaillent à notre entière satisfaction.

Quant au passage en acide, — également incriminé par M. Lefèvre, — son but n'est pas seulement d'enlever les dernières traces de fer qui pourraient rester sur la fibre. Il exerce une autre action des plus utiles, en éliminant les derniers vestiges des produits de réduction du grenat α-naphtylamine qui sont l'α-naphtylamine et l'α-amido-β-naphtol, corps qui ne s'enlèvent pas toujours complètement de la fibre par un simple lavage et savonnage. Leur présence, même en très petite quantité, sur la marchandise produit, en magasin, une altération rapide des enlevages blancs. Quel que soit le procédé employé, l'acidage est donc presque indispensable, si l'on veut obtenir des blancs inaltérables. Pour les enlevages sur rouge para, il est moins nécessaire, mais également utile.

En ce qui concerne nos enlevages colorés, ils supportent très bien l'acidage, comme le prouvent nos échantillons publiés.

Pour en revenir au vaporisage à haute température, nous reconnaissons volontiers que l'effet rongeant de l'hydrosulfite-formaldéhyde y est un peu mieux utilisé que dans le cas de notre procédé avec vaporisage à température normale. Cette faible économie de produits, cependant, ne s'obtient qu'aux dépens de la perfection des résultats. En effet, à une température située entre 120° et 125° C. (1), l'hydrosulfite-formaldéhyde se dissocie spontanément en formant des produits de décomposition tels que : hydrogène sulfuré, formaldéhyde, etc., qui, par des réactions secondaires, donnent naissance, comme terme ultime, à du sulfure de soude, des thioaldéhydes insolubles et du soufre précipité. Or, ces derniers adhèrent fortement à la fibre, ne sont pas éliminés par les lavages ultérieurs et, par conséquent, souillent le blanc. A ceci s'ajoute encore la tendance à se décomposer que possèdent les bases aromatiques à ces températures élevées, en présence de vapeurs d'eau. Il en résulte un blanc impur, fait que les échantillons confirment.

La réaction produite par notre couleur, lors du vaporisage, n'est pas aussi violente et se borne simplement à une oxydation de l'hydrosulfite-formaldéhyde en bisulfite-formaldéhyde. Il n'y a pas décomposition du produit réducteur, par conséquent, ni dégagement de formaldéhyde, ni formation de sulfure ou de produits insolubles plus ou moins colorés. Après vaporisage, la totalité du soufre se trouve sur fibre sous forme soluble et s'en va par un simple lavage.

Quant aux rongeants multicolores, le vaporisage à haute température leur sera néfaste dans beaucoup de cas. Les colorants basiques qui sont surtout ceux qui entrent en ligne de compte subissent, par surréduction, une destruction partielle déjà par le vaporisage à température normale; à plus forte raison, seront-ils affectés par le vaporisage à haute température.

Un autre inconvénient très désagréable du vaporisage à haute température réside dans la sublimation inévitable de l'azoïque de l'intérieur de la fibre à sa surface; il en résulte que l'azoïque détache beaucoup plus au frottement. Il est facile de s'en convaincre en frottant comparativement un morceau de calicot blanc sur les deux séries d'échantillons.

Nous basant sur ces considérations, nous estimons que notre procédé au nitrite est non seulement équivalent au procédé de vaporisage à haute température, mais qu'il lui est même supérieur, surtout au point de vue de la beauté des résultats. Il a le grand avantage de ne nécessiter aucune installation spéciale et de permettre l'emploi du matériel existant, point fort appréciable pour l'industriel qui fabrique des genres dont la vogue n'est souvent que passagère. L'industrie, en créant des innovations, n'a pas intérêt à augmenter la variété déjà grande des appareils de fabrication, elle doit, au contraire, dans la mesure du possible, chercher à adapter les nouveaux procédés au matériel déjà existant, tant que celui-ci permet la réalisation des nouveaux effets recherchés.

L'appareil Simon-Weckerlin est une innovation heureuse et qui portera ses fruits; mais l'avenir seul nous dira dans quels domaines et de quelle façon il pourra rendre les meilleurs services. Pour les enlevages sur grenat α-naphtylamine aussi, il trouvera certainement une application utile, mais dans des conditions qui seront encore à étudier et dont l'une sera, à notre avis, de ne pas dépasser des températures de 110°-115° C. maximum.

(Manufacture Émile Zundel.)

Moscou, le 13 mars 1906.

Les auteurs de l'article ci-dessus, et la Manufacture Zundel, en nous envoyant les tissus destinés à montrer les applications de leur procédé d'enlevage, avaient exprimé, dans une lettre qui ne nous est pas parvenue, — c'était à l'époque de la grève postale russe —, le désir de voir figurer le dessin entier de l'échantillon n° . Quand une nouvelle lettre nous mit au courant de ce desiderata, il était trop tard pour le réaliser, notre carte étant en fabrication.

Nous saisissons l'occasion actuelle pour mettre, sous les yeux de nos lecteurs, l'échantillon sous la forme demandée par ces messieurs. N. D. L. D.

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1904, t. **8**, p. 356.

LA TEINTURE SUR APPAREIL (1)

Par M. F. GRAEBLING.

A la bonheur, bravo! M. Steiner est de ces personnes qui s'intéressent au progrès de l'industrie textile; toutes mes félicitations!

Le nombre est si restreint, de ceux qui veulent sortir de la routine et affronter les mauvais vouloirs des principaux intéressés, messieurs les tisseurs. Ce n'est pas seulement pour les teinturiers que j'ai publié mon article, dans le n° 110 de la *Revue générale des matières colorantes*; mais plus particulièrement pour messieurs les filateurs et tisseurs, qui profiteront, surtout les derniers, de la meilleure part de la teinture sur bobines croisées. Je sais bien que les filateurs mettent tous les entraves possibles à livrer leurs filés sur bobines Alexandre; leur mauvais vouloir devrait être taxé de désertion; c'est censément vouloir battre en retraite et abandonner le drapeau de l'industrie cotonnière, qui plus que jamais, au temps où nous sommes, devrait être planté haut et ferme et attendre la concurrence et surtout de ne pas se laisser devancer par l'étranger; cet axiome (que mon père le faisait!) doit être laissé de côté; la devise doit être : En avant, toujours en avant. Messieurs les filateurs, à vous dorénavant la parole; le temps n'est pas éloigné où chaque filature aura sa teinture et son tissage ou au moins sa teinture; il n'est que grand temps; il arrivera un moment très rapproché où la houille blanche fera des siennes; que certains articles déserteront les grands tissages mécaniques et s'implanteront, par la force des choses, dans la masse des tisserands professionnels qui auront un ou deux métiers fonctionnant par la force électrique, ce sera le jour où certains ouvriers tisserands deviendront des artistes dans leur métier, comme cela est déjà arrivé parmi les ouvriers de broderie dans les cantons de Saint-Gall, et Appenzell en Suisse, et dans les damassées dans le nord de la Bohême-Autriche; il n'est pas rare de trouver des ouvriers qui occupent jusqu'à quatre métiers à tisser chez eux; je connais une maison, du reste je puis la nommer : c'est la maison Kohorne et Schulz, à Eipel (Upice) en Bohême, qui fait vivre seize milles tisserands ayant leurs métiers chez eux; cette maison, en ce cas, sert d'intermédiaire, elle commande aux tisserands et vend pour son compte personnel; aussi, c'est elle qui fournit la plupart du temps les filés teints; il arrivera un temps où ces tisserands se fourniront eux-mêmes. Le jour où cela arrivera, et il est proche, surtout lorsque l'on appliquera la loi de huit heures, les filateurs devront alors être à la hauteur de leur tâche, et pouvoir livrer, à ces ouvriers tisserands, la matière textile teinte ou blanchie, et cela sur cannettes et sur bobines croisées; il ne serait pas possible autrement; les tisserands individuels ne pourraient avoir chez eux ni une déviderie, ni une bobinerie, cela demanderait trop d'emplacement et trop de force motrice. Les filateurs teindront chez eux le coton en bourre, cela ne changerait en rien leur fabrication qui restera telle; au lieu de filer de l'écru, ils fileront du coton teint; et au lieu de livrer leurs filés en écheveaux, ils les livreront sur bobines croisées pour les chaînes et en cannettes pour la trame; par ce seul fait, la déviderie et la bobinerie n'auront plus leur raison d'être.

Je reviens maintenant à l'article de M. Steiner, publié dans le n° 111 de la *Revue générale des matières colorantes* et où mon collègue dit :

Nombreuses sont les objections des tisseurs; ils nous répondent :

1° Nous avons notre matériel de bobinage à amortir.

— Je leur répondrai : puisque vous n'auriez plus de bobinage à payer, partant plus de force motrice et d'entretien non plus; il me semble qu'ils sont mal venus de parler d'amortissement; il leur resterait toujours la ressource de vendre leurs bobinoirs à la vieille ferraille.

2° Que ferions-nous des ouvrières employées à bobiner?

— Cette question ne rentre pas dans ce cadre; néanmoins je peux vous consoler; toutes les ouvrières dont nous avions supprimé les dévidoirs et bobinoirs ont été occupées autre part, soit comme rentreuses, ourdisseuses, épluchеuses ou tisserandes; il est vrai qu'il a fallu qu'elles fassent un apprentissage. Ici, à côté du mal, il y a donc le remède.

3° Nos râteliers de supports de bobines d'ourdissoirs ne peuvent prendre vos bobines, etc.

— Cela est possible; mais quand même, le changement n'est pas onéreux, et il n'est pas difficile aux tisseurs de trouver des filateurs qui feront des bobines croisées aux dimensions voulues.

4° Vos bobines molles (car pour la teinture il ne faut pas les serrer) ne se dévident pas aussi bien que nos bobines d'ourdissoir, etc.

— Ceci est une erreur; dans mon article du n° 110 de la *Revue générale des matières colorantes*, j'ai dit : « Plus le coton est pressé mieux cela vaut »; ainsi je mets dans un espace de 1/4 de mètre cube 100 kilos de bobines Alexandre.

Ces bobines ont 11 centimètres, tube compris, de diamètre, sur 142 millimètres de long; elles sont dures comme des pierres, et dans l'appareil, elles deviennent carrées par la force de la pression, cela fait une masse homogène aussi solide que de la maçonnerie; il est impossible avec les mains de sortir la première bobine; il

(1) Voir *R. G. M. C.*, t. **10**, n° 110, p. 33; n° 111, p. 68.

faut se servir d'un crochet pour arracher la première; après, cela va tout seul; ces bobines carrées reviennent à leur état primitif à la sécherie et se dévident tout aussi bien que les bobines d'ourdissoirs.

5° Notre bobinage coûte moins cher que le vôtre.

— J'ai pris un prix moyen qui se paie dans notre région; je sais fort bien qu'il y a des différences de prix énorme, d'une région à une autre; l'honneur restera toujours aux régions qui rétribuent le plus largement les ouvriers, à plus forte raison que le prix de la vente est le même.

5° *bis* Maintenant plusieurs facteurs sont contre les teinturiers.

a. Les prix de teinture, etc.

— Oui je suis d'accord avec M. Steiner; mais aussi pourquoi, dans la région de l'Est, les teinturiers gâchent-ils le métier en produisant à des prix dérisoires? Pourquoi ne se syndiquent-ils pas en maintenant des prix supérieurs? Vu que les tisseurs y trouvent leur compte en employant des teintures faites sur cannettes et bobines croisées, qui est-ce qui empêche les teinturiers d'augmenter un peu le prix des teintures livrées sur bobines ou cannettes afin de compenser l'amortissement de ces dits appareils; il me semble qu'il est assez logique, si le tisseur a un avantage, que le teinturier, qui lui fournit cet avantage, trouve aussi le sien.

b. On ne peut faire sur bobines croisées que les couleurs directes, etc.

— Encore d'accord avec M. Steiner. Les appareils ne peuvent faire que ce qu'ils sont en état de faire et il ne faut pas leur demander l'impossible. Il est aussi très vrai que la teinture en noir d'aniline ne sera jamais supplantée; de même que les couleurs d'alizarine; il est non moins vrai que certains articles, dont le toucher doit être mou et laineux, ne peuvent être teints avec les noirs anilines plein bain; les couleurs alizarines ne sont pas, non plus, aptes à ces genres d'articles. Tous les teinturiers connaissent bien la charge que donne le noir aniline plein bain, surtout pour la trame, elle varie de 8 à 10 %; cette charge ne profite qu'au tisseur et non au teinturier; le tisseur, même en achetant des filés teints, achète à son numéro du fil; s'il a de la charge, cela lui permet de mettre dans ces articles un, deux, trois ou quatre numéros plus fins, et en fin de compte ce n'est que le consommateur qui est frustré sans qu'il puisse s'en plaindre, c'est comme pour l'unification du fil, il y a bien des années qu'on le réclame; il ne vient pas vite et pour cause.

3° Pour expédier les cotons, il faut des caisses, tandis que les échevaux s'expédient en balles.

Or, c'est le teinturier qui doit payer la caisse.

— Cette remarque n'est pas toujours fondée; si le teinturier travaille à façon, il est de règle que c'est le tisseur qui lui fournit la matière à teindre; donc c'est lui qui expédie; et si ce dernier lui envoie des bobines croisées, c'est naturellement dans des caisses, et ces mêmes caisses servent à lui retourner les bobines teintes; pour cela il faut des caisses fermant par des charnières ou autres, mais non clouer les couvercles; elles peuvent donc servir indéfiniment; il saute aux yeux qu'une caisse, qui aura fait une vingtaine de fois son service, sera moins onéreuse que des balles; à mon savoir, les toiles d'emballages et cordes ne se donnent point : donc il y aurait profit à se servir de caisses et non d'emballage; les bobines ou tubes en bois ne coûtent que 4 francs le 100 et 38 francs le 1000; ces tubes, au minimum, peuvent servir une dizaine de fois, ce qui met le 1000 à 3 fr. 80; je suis convaincu que les tubes en papier ou carton qui ne peuvent servir qu'une fois, ont un coût supérieur aux tubes en bois; et en somme les tubes en bois, ne pouvant plus faire de service, ont toujours la valeur du bois à brûler. Je reviens sur ce que les teinturiers, teignant pour leur compte ou à façon, doivent majorer leur prix de teinture sur appareil; puisqu'il y a profit en se servant des bobines croisées, le teinturier doit avoir sa part, je suis convaincu que le tisseur trouvera cela juste et équitable.

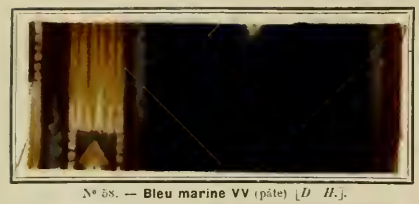
En ce qui concerne la façon de se servir des colorants solubles et connus, je la maintiens : il est inadmissible qu'un teinturier entreprenne 200 k. de marchandises sans connaître le résultat; cela ne veut pas dire qu'il faille toujours employer les mêmes colorants; il va sans dire qu'il faut suivre le progrès; je fais remarquer ici, que c'est la direction de la *Revue générale des matières colorantes* qui a le mieux interprété ma pensée.

Pour contrôler à peu près, avant de se risquer à teindre 200 k. de coton, la manière de voir ou d'apprécier si un nouveau colorant est assez soluble, il y a trois moyens :

1° Lorsqu'un colorant est disssout et ne s'épaissit pas, c'est déjà une preuve, je ne dis pas concluante, mais qui donne un indice que l'on peut l'essayer; ceci n'est pas une règle générale, car il y a des colorants qui épaississent même beaucoup et qui traversent pourtant bien en appareil.

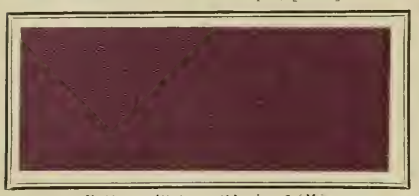
2° Le deuxième moyen est de verser quelques gouttes de colorants dissous dans une éprouvette, si la solution versée fait colonne et tombe immédiatement au fond de l'éprouvette sans toucher aux parois et se mélange après sans agitation, c'est un indice presque sûr que le colorant est bien soluble.

3° En prenant une solution de colorant diluée et en jetant une partie de la solution sur un carreau en verre, si le coulage va jusqu'à l'extrémité inférieure, et s'il ne se forme aucun précipité, aucune hachure aux contours du liquide écoulé sur le verre, on peut en toute confiance employer ce colorant. J'ai aussi dit que, dans certains appareils, les colorants passent plus ou



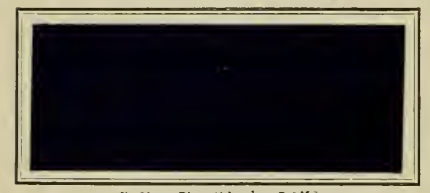
N° 58. — **Bleu marine VV** (pâte) [*D. H.*].

N° 59. — **Jaune d'alizarine 5 G. Poudre** avec noir diphényle [*M.*].

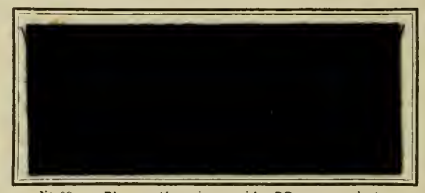


N° 60. — **Héliotrope thiogène O** [*M.*].

N° 61. — **Brun immédiat BR** (6 °/₀) [*C. et M. L.*].

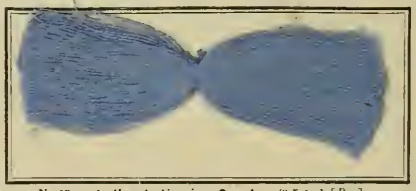


N° 62. — **Bleu thiogène R** [*M.*].



N° 63. — **Bleu anthracène acide RR** sur mordant de chrome (2 °/₀) [*C. et M. L.*].

N° 64. — **Violet katiguène B** (1 °/₀) [*By.*].



N° 65. — **Indigo katiguène G extra** (0,5 °/₀) [*By.*].

N° 66. — **Brun katiguène 4R** (15 °/₀) [*By.*].

N° 67. — **Brun noir katiguène B extra** (8 °/₀) [*By.*].

N° 68. — **Noir katiguène ST extra** (8 °/₀) [*By.*].

N° 69. — **Noir anthracène au chrome FF extra** (7 °/₀) [*C. et M. L.*].

moins bien ; c'est le cas dans les nôtres ou de tous les noirs sulfines, il n'y a que les marques NLS de la Manufacture lyonnaise et le noir SW extra des produits Bayer et Cie, qui donnent des résultats satisfaisants ; les autres ne passent pas ou imparfaitement en appareil, je les ai essayés tous. En nuances claires, les colorants passent presque toujours ; mais avec 3 °/₀ de colorant, cela commence à devenir épineux si le colorant n'est pas parfaitement soluble.

Condé-sur-Noireau, le 22 mars 1906.

NOUVELLES COULEURS

Bleu marine VV (*Durand, Huguenin & Cie*).

(*Éch. n° 58.*)

Le bleu marine VV s'emploie pour l'impression directe et pour les articles foulardés. Il unit bien et se laisse ronger, même dans les tons foncés. L'échantillon n° 58 a été imprimé avec la formule suivante :

Bleu marine VV pâte...	2.000
Épaississant d'adragante 1/1. .	6.000
Acétate de chrome.....	2.000
	10.000

Imprimer, vaporiser 1 heure, passer en bichromate et craie, laver et savonner. La nuance résiste bien au lavage, au chlore et à la lumière.

Jaune d'alizarine 5 G en poudre (*Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 59.*)

Cette marque complète le groupe des jaunes d'alizarine 2 G et R (azoïques dérivés de l'acide salicylique) et se fixe, de la même manière, sur mordant de chrome ; sa nuance est plus pure et plus jaune que celle des jaunes 2 G et R.

Comme applications, le jaune d'alizarine 5 G teint les mordants de chrome rongé, sans salir le blanc d'une facon sensible ; la laque de chrome du colorant se combine directement, sans tannin aux couleurs basiques, ce qui permet l'emploi de ces mélanges en impression ; à citer le vert clair et vif obtenu avec le bleu méthylène.

	Couleur d'impression	
	pour jaune.	pour vert.
Jaune d'alizarine 5 G en poudre.	20 gr.	20 gr.
Eau chaude	400 —	350 —
Faire bouillir jusqu'à dissolution et mélanger avec :		
Épaississant amidon et adragante	400 —	400 —
Ac. formique conc.....	50 —	50 —
Glycérine	30 —	30 —
Bleu méthylène.....	»	3
Eau.....	100 —	100 —
Aprés refroidissement ajouter :		
Acétate neutre de chrome à 20° B.	»	47 —
	1000 gr.	1000 gr.

On imprime sur marchandise non préparée, vaporise 1 h. 1/2 sans pression, lave et savonne 10 minutes à 60° C.

Héliotrope thiogène (*F. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 60.*)

Cet héliotrope thiogène fait suite aux violets thiogène V et B (Voir *R. G. M. C.*, t. **9**, 1905) ; par la suite il a été complété par le rouge thiogène (*Voir R. G. M. C.*, t. **9**, 1905).

Il s'emploie seul ou mélangé aux violets ou aux bleus thiogène.

La teinture s'effectue, à l'ébullition, sur bain alcalin de sulfure de sodium additionné de sel marin ; éviter le cuivre. La solidité de la nuance obtenue, est celle des colorants de ce genre, c'est-à-dire bonne au lavage, au foulon, aux alcalis, aux acides, à la lumière, médiocre au chlore.

Brun immédiat BR (*Cassella & Manuf. lyon.*).

(*Éch. n° 61.*)

(*Voir R. G. M. C.*, t. **10**, 1906, n° 110 du 1er février, p. 46).

Bleus thiogène R et RR (*F. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 62.*)

La nuance de ces bleus est plus rouge que celle du bleu B (*Voir R. G. M. C.*, t. **9**, 1905), la marque RR étant la plus rouge. L'intérêt de ces bleus est de pouvoir être teints à la continue, le développement se faisant par exposition à l'air.

Les filés sont teints en barque, maintenus au-dessous du niveau du bain ; pour avoir un bon unisson, on supprimera toute addition de sel au besoin. La teinture demande 1 heure, à 70-80° C.

Filés de coton. — Teinture en barque :

	Premiers bains.	Bains suivants.
Bleu	10 à 15 kil.	5 à 7 kil. 500
Sulfure.....	20 à 30 —	12 à 15 —
Glucose.....	6 à 8 —	3 à 4 —
Soude cal.....	4 à 6 —	1 à 2 —
Sel marin	7 à 10 —	»

Teinture des pièces : 1° en cuve à roulettes.

Bleu.....	5 kil.	10 kil.	20 kil.
Sulfure de sodium crist.	10 —	20 —	40 —
Glucose.....	1 —	2 —	4 —
Soude 40° B.....	1,5	2 —	4 —
Soude calc.....	1 kil.	1,5	2 —

Le premier bain renferme 1 500 litres ; il ne s'épuise pas, on remplace les bains au fur et à mesure de sa consommation, qui dépend du poids de la marchandise et de la vitesse de passage. Le bain d'alimentation sera préparé avec les mêmes quantités de produits que le premier bain, mais la quantité d'eau sera réglée d'après

les deux facteurs mentionnés ci-dessous, de façon que le volume du bain et sa richesse en colorant restent constants.

2° *Aux jiggers.* — Le bain de teinture doit être d'une concentration double de celle du bain de la cuve à roulettes. Par conséquent, avec la quantité de produits indiqués ci-dessus, on prendra seulement 6 à 700 litres d'eau. L'alimentation se fera d'une façon analogue pour maintenir le bain à la même concentration en liquide et produits.

Rongeage. — Après foulardage, les tissus sont rincés, acidées au besoin et séchés. On imprime le rongeant et sèche à fond, mais lentement, on vaporise pendant 5 minutes, à 100° C. Si le blanc vient mal, on procède à un deuxième vaporisage pendant une demi-heure, sans pression. On passe ensuite les tissus, au large, en bain alcalin (5 c. c. soude à 40° B., par litre d'eau) chauffé à 50-60° C., puis on les lave à fond.

Rongeant blanc.

225 gr. britishgum.
575 — chlorate d'aluminium 25° B.
Chauffer ensemble et ajouter :
150 gr. chlorate de sodium pulvérisé et, à froid.
50 — ferrocyanure de potassium.

1000 gr.

Chlorate d'aluminium.

I. { 200 gr. sulfate d'alumine sont dissous dans 130 c. c. eau chaude, et
II. { 300 gr. chlorate de baryum dans 250 c. c. d'eau.

Refroidir, mélanger I à II, filtrer et amener à 25° B.

Bleu anthracène acide RR (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Éch. n° 63.*)

(*Voir R. G. M. C.*, t. **10**, 1906, n° 111 du 1er mars, p. 71.)

Violet katiguène B (*F. v. F. Bayer*).

(*Éch. n° 64.*)

Ce colorant, pour coton, s'emploie, comme les autres colorants sulfurés de ce groupe, sur bain alcalin additionné de sel marin. On entre au bouillon et teint 1 heure, sans plus chauffer.

La nuance obtenue bleuit par les alcalins et devient brun jaune par les acides minéraux; elle ne vire pas par l'acide acétique. La résistance au lavage et à la lumière est bonne, celle au chlore est meilleure que pour les autres colorants katiguène.

L'échantillon n° 64 a été teint avec :

1 % violet katiguène B.
1 % sulfure de sodium crist.
2 % soude calc.
10 % sel marin.

Indigo katiguène G extra (*F. v. F. Bayer*).

(*Éch. n° 65.*)

(*Voir R. G. M. C.*, t. **10**, 1906, n° 112, p. 108). L'échantillon n° 55 n'a pas été teint avec 0,5 %, mais bien avec 4 % de colorant, c'est l'échantillon n° 65 que nous donnons aujourd'hui qui a été teint avec 0,5 % d'indigo katiguène G.

Brun noir katiguène B extra, R extra, BW extra (*F. v. F. Bayer*).

(*Éch. nos 66 et 67.*)

Les marques B et R correspondent, comme qualités, au brun noir katiguène N extra, leur nuance est plus mordorée. La marque BW est intéressante, parce qu'elle demande, pour sa teinture, beaucoup moins de sulfure de sodium que les marques précédentes.

Voici comment on monte les bains :

	B ou R.	BW.
Colorant.....	2 à 9 — 2,5 à 5,5	3 à 9 — 2,5 à 5,5
Sulfure de sodium crist ...	6 à 18 — 5 à 11	3 à 9 — 2.5 à 5,5
Soude calcinée..	8 à 5 — 1 à 1,5	3 à 5 — 1 à 1,5
Sel marin.....	10 à 30 — 2,5 à 5	10 à 38 — 2,5 à 5

L'échantillon n° 66 porte, par erreur, brun katiguène NB, il faut lire : brun noir katiguène R extra.

Noirs katiguène ST et TW extra (*F. v. F. Bayer*).

(*Éch. n° 68.*)

La marque ST est recommandée particulièrement pour la teinture des filés et tissus mercerisés; la marque TW, par sa facile et rapide solubilité, il exige moins de sulfure de sodium que le ST et que les anciennes marques, ce qui permet d'obtenir des noirs corsés exempts de bronzage.

En teignant, avec ce colorant, les tissus soie-coton, sur bain additionné de carmin, la soie n'est pas teinte.

Bains employés.

	ST.	TW.
Colorant.....	10 — 6	12 — 7
Sulfure de sodium crist.	20 — 12	12 — 5,25
Soude.....	8 — 2	8 — 2
Sel marin..... ...	30 — 5	30 — 5
ou :		
Sulfate de soude.....	60	60

Le colorant est dissous dans le sulfure et ajouté au bain renfermant la soude, on fait bouillir, puis on ajoute le sel marin. Quand on teint aux jiggers, le sel marin est ajouté en deux fois, la première après avoir donné quelques tours au tissu.

Pour les autres détails, on suit la pratique de la teinture aux noirs katiguènes.

Noirs anthracène au chrome PF extra (*Cassella et Manuf. lyon.*).

(*Éch. n° 69.*)

Cette marque fait suite au noir P extra, dont elle se distingue par sa solidité au foulon et au potting. Cette qualité, jointe à son unisson, la font employer pour la teinture de la laine, en

bourre, en fils et en pièce, et aussi en rubans de peignés.

Pour teindre, la couleur dissoute dans l'eau de condensation est ajoutée au bain de teinture renfermant 2 à 3 % d'acide acétique. On entre la marchandise à 70-80° C., monte au bouillon en un quart d'heure, et maintient l'ébullition une demi-heure. A ce moment, on ajoute 2 à 3 % d'acide sulfurique pour épuiser le bain, qui doit devenir rougeâtre, on termine par un bouillon d'une demi-heure, avec 2 à 3 % de bichromate de potassium.

La solidité au foulon ou au potting est très satisfaisante.

Bleu de Nil B (*Badische*).

La nuance de cette nouvelle marque est intermédiaire entre celle des bleus de Nil A et 2 B; sa solubilité est bien meilleure. Le mode d'application est celui des couleurs basiques se fixant au tannin. La solidité au lavage est bonne et égale presque celle du bleu A et est supérieure à celle du bleu 2 B. La nuance résiste beaucoup mieux au chlore que celle du bleu A et un peu mieux que celle du bleu 2 B. Elle rougit fortement par les alcalis et se décolore par l'ammoniaque; l'acide acétique n'a pas d'action sur elle, mais les acides minéraux la verdissent.

Le bleu de Nil B n'est que faiblement attaqué par les rongeants (hydrosulfite, poudre de zinc, sel d'étain); aussi convient-il pour les enlevages colorés préparés à l'hydrosulfite ou au sel d'étain; les effets obtenus valent ceux réalisés par le bleu A et surpassent ceux du bleu 2 B.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 7 mars 1906.*

La séance est ouverte à 6 heures.

Présents: MM. Albert Scheurer, sécrétaire, B. Bauer, Félix Binder, Léon Bloch, Jos. Dépierre, G. Forel, Henry Grosheintz, Rob. Hæffely, Ern. Keller, Emilio Nœlting, Aug. Romann, Henri Schmid, Cam Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Félix Weber, Ch. Weiss, Ferd. Oswald; total : 17 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Enlevages blanc et de couleurs au tannin sur bordeaux d'α-naphtylamine.* — M. Paul Wilhelm a déposé sur cette question les plis cachetés N° 1553, du 2 août 1905; N° 1560, du 30 août 1905; N° 1565, du 6 septembre 1905; N° 1566, du 6 septembre 1905, deux plis expédiés de Serpoukhoff, l'un le 12/25, l'autre le 13/26 septembre; N° 1570, du 23 septembre 1905; N° 1581 du 29 novembre 1905; N° 1594, du 6 janvier 1906.

Le pli du 2 août 1905 donne la recette d'enlevages à l'hydrosulfite sec de la Bad., épaissis à la dextrine et renfermant de la glycérine, du tannin et des colorants basiques : bleu marin pour enlevage (H.), rhodamine, auramine, bleu thionine et phénol. Vaporisage de 4 minutes.

Le pli du 30 août 1905 concerne un blanc à l'hydrosulfite sec de la Bad., avec soude, et qui s'applique également sur brun de chrysoïdine copulé en paranitraniline; l'auteur emploie soit ce blanc, soit le blanc à l'hydrosulfite-formaldéhyde. Ce pli contient des échantillons obtenus au moyen des recettes indiquées dans le pli N° 1553.

Le pli du 6 septembre 1905 constate que les couleurs dont les recettes ont été décrites dans les plis précédents sont encore en parfait état au bout de huit jours; l'auteur observe que, dans la pureté des enlevages obtenus, les matières colorantes jouent un rôle important et que certaines d'entre elles favorisent l'intégralité de l'action.

Le pli du 6 septembre 1905 mentionne l'action remarquable exercée par l'introduction de carmin d'indigo dans la couleur d'enlevage. On obtient ainsi un blanc parfait, tandis que le carmin d'indigo tombe au savon.

Recette.

600 broyé d'hydrosulfite 66 %.
(600 hydrosulfite sec + 340 glycérine).
250 dextrine glycérine 1/1.
50 carmin d'indigo.
100 glycérine.

Pli du 23 septembre 1905. — Enlevage blanc sur bordeaux d'α-naphtylamine au moyen de l'hydrosulfite formaldéhyde NF.

Le réducteur ne ronge pas le bordeaux, même en présence d'un excès de soude caustique.

L'addition de nitroalizarine dans la couleur donne un enlevage parfait.

On emploie par lit. de couleur : 50 gr. nitroalizarine + 20 gr. soude caustique + 250 gr. gomme dure cuite sous pression et on y ajoute 500 gr. d'hydrosulfite NF + 200 gr. soude caustique à 40°. Vaporisant 4 minutes 1/2.

Pli du 29 novembre 1905. — L'auteur remplace la soude par la potasse caustique et porte à 70 gr. la quantité de nitroalizarine.

Le résultat est intégral au point de vue de l'enlevage.

Pli du 6 janvier 1906. — La sétopaline de Geigy exerce une action extraordinaire sur les propriétés rongeantes de l'hydrosulfite NF. Il donne un blanc parfait sur bordeaux d'α-naphtylamine avec un vaporisage de 4 minutes.

L'hydrosulfite concentré (Hœchst) n'a pas donné de très bons résultats; on peut toutefois obtenir des bleus et des verts au moyen de couleurs basiques appropriées; le jaune reste teinté de bleu. On obtient, dans ce cas, un bon résultat par addition de nitroalizarine.

Les procédés décrits dans ces plis ont fait l'objet d'un travail d'ensemble qu'a adressé l'auteur à la Société industrielle, au nom de la maison N. N. Konchine à Serpoukhoff.

L'examen des plis et de la note qui les accompagne a été remis à MM. Binder et Eckert.

2. *Enlevages blanc et de couleurs au tannin sur bordeaux d'α-naphtylamine.* Plis cachetés de M. Wilhelm, rapport. — MM. Binder et Eckert ont répété les expériences de M. Wilhelm et sont arrivés aux mêmes conclusions. L'hydrosulfite NF, aidé de la glycérine et du phénol, donne un commencement d'action sur le bordeaux d'α-naphtylamine et le puce de benzidine, mais sans aller jusqu'au blanc. L'action de la sétopaline, avec ces deux dissolvants

est évidente, car elle donne un blanc pur sur bordeaux et puce avec une proportion de 250 gr. d'hydrosulfite NF par kilog. de couleur, alors que cette proportion sans sétopaline est trop faible pour donner un vrai blanc.

La nitroalizarine et la rhodamine produisent un effet analogue, mais à un degré plus faible : le jaune acridine agit encore moins que la rhodamine.

Sur la demande des rapporteurs, le comité vote l'impression au Bulletin des plis de M. Wilhelm, ainsi que de la note d'ensemble résumant ces divers plis, et du rapport Binder-Eckert.

A propos de l'action de la sétopaline, M. Binder fait observer que certains épaississants peuvent jouer un rôle analogue. Ainsi une couleur renfermant 400 gr. d'hydrosulfite et épaissie à l'amidon n'a presque pas d'action sur le grenat α-naphtylamine, alors qu'une couleur ne renfermant que 250 à 300 gr. d'hydrosulfite et épaissie à la farine, donne un blanc parfait. L'action de l'hydrosulfite en présence de farine est augmentée de 40 %.

Les résultats sont moins bons quand on augmente la dose d'hydrosulfite, un excès de ce sel atténue l'action de la farine. Il en est de même pour la sétopaline.

3. *Jaune franc solide. Concours au prix N° 24 du programme.* — Le prix visait un jaune franc, se fixant à la manière de l'alizarine et possédant une solidité équivalente à cette matière colorante. Il va de soi qu'il s'agit d'une couleur sur coton. Les jaunes qui offrent la propriété de teindre l'alumine sont nombreux, mais les combinaisons ainsi obtenues ne résistent pas au savon.

Le but du comité, lorsqu'il a inscrit le N° 24 au programme, était de doter l'industrie de l'indienne d'un jaune à l'alumine solide au savon et susceptible de donner par mélange soit avec des alizarines, soit avec la nitroalizarine, une gamme allant du rouge au jaune, en passant par tous les tons de l'orangé.

Le candidat n'a pas bien compris la donnée du problème. La rédaction du prix, très limpide pour les personnes du métier, ne l'est pas assez pour celles qui n'en ont pas abordé la pratique. Elle sera modifiée à l'avenir de façon à la rendre plus explicite.

4. *Soie. Charge pour couleurs solides.* — Pli cacheté de M. Meister, N° 1377, du 3 février 1903. — M. Grandmougin adresse au comité son rapport sur le pli de M. Meister. Le rapporteur n'ayant constaté aucune antériorité aux procédés décrits par l'auteur, conclut à l'impression du pli et de son rapport au Bulletin.

5. M. H. Schmid soumet au comité, au nom de la manufacture Prochoroff, à Moscou, une collection de robe, fort bien exécutée, qui représente des enlevages multicolores aux couleurs basiques sur rouge para, grenat naphtylamine et bistre chrysoïdine.

Le procédé en question, déposé dans le pli cacheté N° 1574, n'a rien de commun avec le procédé de la manufacture Zundel. Il n'entre ni fer, ni nitrite dans les couleurs d'enlevage qui sont absolument neutres, s'impriment sur rouge, grenat et bistre, et se fixent par un passage au petit Mather-Platt.

6. Sur la proposition de M. E. Nœlting, le comité demande à l'unanimité qu'une médaille de bronze soit décernée par la Société industrielle à M. Lampe, le collaborateur de MM. de Kostanecki et Tambor dans les importantes recherches qui ont abouti à la synthèse des matières colorantes jaunes naturelles dont le dernier terme, le morin, a fait l'objet d'une communication à la dernière séance du comité de chimie et clôt la série de cette brillante suite de découvertes.

La séance est levée à 7 heures.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

ACÉTONE (Dosage quantitatif de l'), par M. **S. AULD** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1906, p. 100).

Les fabricants de vernis, les distillateurs de bois ont souvent besoin de connaître la teneur en acétone de l'esprit de bois ou de l'acétone brute. Les méthodes employées actuellement sont basées sur la transformation de l'acétone en iodoforme. Ce dernier extrait par l'éther est pesé, ou bien on dose l'excès d'iode par l'hyposulfite de soude. L'iodoforme étant volatil, il se produit des pertes, même si l'évaporation a lieu à la température ordinaire : il est de plus, décomposé dans une certaine mesure par l'oxygène de l'air, quand il se trouve exposé à la lumière, avec formation d'iode, d'acide carbonique et d'eau.

La méthode de l'auteur est une méthode volumétrique, basée sur la formation de bromoforme et sur l'hydrolyse de ce dernier par la potasse alcoolique.

L'hydrolyse est généralement exprimée par l'équation :

$$CHBr^3 + 3.KOH + C^2H^5OH = CO + C^2H^4 + 3.KBr + 3H^2O$$

mais elle se passe probablement de la manière suivante :

$$3.CHBr^3 + 9.KOH + C^2H^5OH = 3.CO + C^2H^4 + 9.KBr + 7.H^2O$$

car Hermann et Long ont trouvé exactement 3 volumes de CO pour un volume de C^2H^4. Le résidu de KBr est dosé au moyen d'une solution normale de nitrate d'argent.

Le bromoforme est tout indiqué pour le dosage de l'acétone, car il se forme très facilement par l'action du brome et de la potasse sur l'acétone.

On opère de la façon suivante : Une petite quantité du liquide à essayer, renfermant environ de 0,1 à 0,2 gr. d'acétone, est mise dans un ballon de 500 c. c. étendue avec un peu d'eau et mélangée avec 20 à 30 c. c. d'une solution à 10 % de potasse caustique. Le ballon est muni d'un long réfrigérant ascendant et d'une pipette renfermant une solution de brome dans le bromure de potassium (200 gr. Br et 250 gr. KBr dans 1 litre d'eau). On fait arriver la solution de brome dans le liquide, jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte jaune pâle : on chauffe alors au bain-marie à 70° 1/2 heure. Le brome est ajouté goutte par goutte jusqu'à ce que la coloration jaune soit permanente, l'excès de brome disparaissant, si l'on fait bouillir 1 ou 2 minutes avec un peu plus de potasse. On distille jusqu'à ce que le produit de la distillation ne renferme plus de bromoforme, et la présence du brome est décelée à la manière ordinaire. On ajoute de l'eau, si c'est nécessaire, au contenu du ballon.

Le réfrigérant ayant été lavé avec un peu d'alcool, le produit de la distillation et le liquide de lavage sont

mélangés avec 50 c.c. d'alcool et une quantité de potasse caustique solide suffisante pour produire approximativement une solution à 10 %. On chauffe au bain-marie avec un condenseur à reflux, jusqu'à décomposition totale du bromoforme, ce qui demande 3/4 d'heure à 1 heure. On refroidit, évapore pour réduire le volume, si c'est nécessaire, et neutralise exactement à l'acide nitrique. On étend à 500 c. c. et titre un volume donné avec du nitrate d'argent N/10, en se servant de chromate de potasse comme indicateur : 240 parties de Br correspondent à 58 d'acétone. L'analyse complète demande 1 1/2 à 2 heures de temps.

La méthode s'applique au dosage de l'acétone dans l'esprit de bois : celui-ci est étendu à 10 fois son volume et on opère sur 5 c. c. de cette solution. Il faut employer du brome pur, car le brome brut renferme souvent du bromoforme.

R.

FIBRES TEXTILES

AFFAIBLISSEMENT DU COTON (Sur les causes de l') teint en noirs au soufre et sur les moyens de le prévenir, par M. **J.-E PILLING** (*J. Soc. of Dyers and Colourists*, 1906, p. 54).

Le coton teint avec les noirs au soufre est exposé à s'affaiblir. Ce phénomène n'est pas immédiat et il peut se passer une semaine, un mois, une année, avant qu'il se produise. D'après Green, la purification du colorant avec le sulfite de soude préviendrait l'affaiblissement de la fibre : on verra qu'il n'en est rien. Chapuis l'a attribué à la présence du soufre : pour Sunderland il est dû à l'acide qui reste dans la fibre, à la décomposition des polysulfures absorbés avec le colorant, et enfin à la décomposition de ce dernier. D'après la Manufacture lyonnaise de matières colorantes, le traitement du coton teint en noir au soufre par le bichromate est nuisible, et doit être remplacé par un traitement aux sels de chrome.

Pour l'auteur, l'affaiblissement est toujours dû à la formation d'*acide sulfurique* : celui-ci peut provenir de la destruction du colorant lui-même (action intramoléculaire), ou de l'oxydation de l'acide sulfureux venant de l'extérieur, certains composés métalliques et peut-être le colorant lui-même jouant un rôle catalytique, comme transporteurs d'oxygène (action extramoléculaire).

Les essais de l'auteur ont été faits avec un bon coton d'Amérique : ceux de rupture, avec un simple fil. Il a examiné sept matières colorantes, qu'il désigne, pour des raisons faciles à comprendre, simplement par des lettres, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*. Pour la teinture on employait, pour 100 parties de coton, 2000 p. d'eau, 7,5 de sulfure de sodium et 15 % de colorant. Le coton, mouillé à l'eau froide, était introduit dans le bain chauffé à 90°, manœuvré une minute, puis totalement immergé pendant 1/2 heure, On ajoutait alors 100 parties de sulfate de soude, et teignait encore une 1/2 heure à 90° : puis on introduisait, dans le bain, 10 parties de sel marin et teignait encore 1/4 d'heure.

L'échevette était levée, bien exprimée, et lavée 10 minutes à l'eau courante.

Les traitements, après teinture, furent au nombre de 4 dans tous les cas, dans quelques cas au nombre de 5 et dans un cas au nombre de 6, c'est-à-dire que 4, 5, ou 6 échevettes teintes ensemble reçurent 4, 5, ou 6 traitements différents. Dans tous les cas, on employait en eau 15 fois le poids du coton.

1° Exposition à l'air, 24 heures, de l'échevette humide. Savonnage de 20 minutes à 60°, avec 5 % de savon de Marseille.

2° Passage de 15 minutes à 60°, en bichromate de potasse (3 %) et acide acétique (6 %). Lavage et savon de 20 minutes à 60° (5 % de savon).

3° Passage de 15 minutes à 60° en sulfate de cuivre (3 %). Lavage et savon, comme plus haut.

4° Passage de 15 minutes à 60°, en bichromate (3 %), sulfate de cuivre (3 %), et acide acétique (6 %). Lavage et savon.

5° Passage de 15 minutes à 60°, en sulfate ferreux (3 %). Lavage et savon.

6° Passage de 15 minutes à 60°, en alun de chrome (3 %). Lavage et savon.

Comme la chaleur agit souvent comme le temps, pour éviter d'attendre des mois, peut-être une année, la transformation des écheveaux à la température ordinaire, on les a soumis à des températures variant de 96° à 130°. L'auteur a pu prouver de diverses manières que les deux méthodes sont équivalentes.

Une série d'essais a été faite aussi sur coton non teint, avec les quantités de sulfure, de sulfate et de chlorure de sodium employées dans la teinture même. Outre le monosulfure, on a essayé aussi un polysulfure de sodium. Les échevettes ainsi traitées, subissaient ensuite un des traitements finaux, indiqués pour les échevettes teintes : de plus elles furent soumises à des températures de 100° 24 heures, et de 110°, 120°, et 130°, 12 heures. Enfin, des essais furent faits aussi sur coton écru, dont la résistance à la rupture était 360. Le chiffre le plus bas obtenu avec le coton non chauffé, mais traité, fut trouvé être 340, soit 5 % de différence. Après 24 heures de chauffe à 100°, le fil écru était à 340 et le plus faible des autres essais marquait 318, soit une perte de force d'environ de 6 %. A 130° la plus grande différence entre l'écru et le coton traité est 23, soit une perte de 7 %. En résumé l'action du sulfure et du polysulfure de sodium, au point de vue de l'affaiblissement du coton, peut être considérée comme nulle.

Il n'y a pas de règle fixe s'appliquant d'une manière générale à la classe des noirs au soufre : chacun d'eux se comporte différemment. Mais dans bien des cas, surtout à 100°, l'affaiblissement de la fibre teinte avec ces noirs est considérable et il se forme une quantité appréciable de SO^4H^2. Les sels de cuivre sont d'un effet désastreux et doivent être absolument exclus. L'auteur ne se prononce pas, faute de données expérimentales suffisantes sur l'action des sels de fer et de chrome. L'oxydation par l'air est sûre et laisse parfois le fil plus fort que l'oxydation au bichromate et à l'acide acétique. C'est ce dernier procédé que l'auteur préfère et recommande.

L'acide sulfurique décelé dans les essais peut provenir de l'oxydation du colorant lui-même, ou bien, de celle du soufre ou de toute autre substance capable d'engendrer SO^4H^2, qu'il peut contenir. Deux échevettes teintes avec un des noirs au soufre ont été traitées, comme suit : la première a été épuisée au sulfure de carbone, puis traitée par le sulfite neutre de soude, lavée et séchée ; la seconde a été épuisée à l'acétone. Les deux échevettes ont été essayées à 100° et 130°. Dans les deux cas, il y a eu formation de SO^4H^2, provenant donc du colorant lui-même.

Un échantillon d'un des noirs au soufre a été

purifie, en le dissolvant dans l'eau froide, le précipitant par HCl et chassant H^2S. Le précipité filtré était lavé à l'eau froide et à l'eau chaude pour éliminer l'acide, puis égoutté et séché. On l'épuisait ensuite à l'acétone, et le dissolvait après dans une solution de sulfite neutre, d'où on le précipitait par le sel marin. On le filtrait, le lavait à fond, le laissait égoutter sur une plaque poreuse et le séchait. Une échevette était teinte avec le noir ainsi purifié, additionné de Na^2S pur et soumise aux essais précités : il se formait SO^4H^2. Même résultat en purifiant le noir au sulfure de carbone seulement, sans dissoudre en sulfite de soude. SO^4H^2 provient donc bien du colorant lui-même.

Une série d'échevettes ont été conservées dans une boîte en carton durant une période de 6 semaines à 10 mois. Les résultats obtenus concordent avec ceux fournis par les échevettes soumises à l'action de la chaleur : le traitement au cuivre s'est montré le plus défavorable, et celui au bichromate le meilleur, tandis que l'oxydation à l'air donne un résultat intermédiaire.

L'action de l'acide sulfureux, renfermé dans l'atmosphère, a été aussi étudiée. A cet effet, les échevettes teintes, mouillées et exprimées, étaient suspendues dans un bocal où passait un courant de SO^2, lavé au préalable dans l'eau pour retenir SO^4H^2. Après 2 heures de contact, on lavait les échevettes, et titrait l'eau de lavage d'abord à la soude pour avoir l'acidité totale, puis à l'iode pour avoir l'acide sulfureux : la différence entre les 2 nombres donnait l'acide sulfurique. Les essais de rupture ont montré que le traitement au bichromate protège la fibre contre l'action nuisible de l'acide sulfureux sur les fils teints en noirs soufrés. Le cuivre et le fer sont tout à fait nuisibles. L'acide sulfurique formé n'est pas produit à la suite de la destruction de la molécule du colorant, mais est due à l'oxydation de l'acide sulfureux libre, que le cuivre et le fer produisent par une action catalytique. Mais le colorant lui-même, si l'on fait l'oxydation à l'air après teinture, peut jouer le même rôle, en subissant une réduction par l'acide sulfureux et une réoxydation continue par l'air; le colorant agit comme véhicule d'oxygène.

Ces essais ont été faits avec SO^2 humide; une autre série a été instituée avec des échevettes sèches, soumises 2 heures à l'action de SO^2 sec, puis mises dans l'eau distillée. L'acide sulfurique n'a pas été constaté dans le cas des échevettes écrues, non teintes et traitées au bichromate : il s'en est formé très peu ou point avec les échevettes oxydées à l'air, mais il s'en est formé relativement beaucoup avec les échevettes traitées au cuivre ou au fer.

Enfin un essai a été fait avec l'acide sulfureux sec, n'agissant que 15 minutes, mais les échevettes ont été chauffées 24 heures à 100°; toujours mêmes résultats. En résumé : L'affaiblissement de la fibre du coton teint en noirs au soufre est dû la formation d'acide sulfurique, qui peut provenir soit de l'oxydation du colorant lui-même, soit de l'oxydation de l'acide sulfureux de provenance extérieure.

R.

COLORANTS SULFURÉS (Sur les), par M. **A. KERTESZ** (*J. Soc. Dyers and Colourists*, 1906, p. 93.)

L'auteur expose le résultat de ses recherches, comparés avec ceux obtenus par M. Pilling. La formation de petites quantités d'acide sulfurique est bien la cause d'affaiblissement de la fibre du coton, et en conséquence la marchandise doit être soumise, après teinture, à un traitement alcalin. La nécessité de ce traitement provient du fait généralement connu aujourd'hui, que l'affaiblissement de la fibre ne se produit que quand le colorant est fixé à l'état libre et non en combinaison alcaline.

L'auteur confirme que les noirs sulfurés, purifiés avec le sulfure de carbone, se comportent comme les produits commerciaux, et conclut que la présence de soufre libre sur la fibre n'est pas de grande importance.

Le traitement au sulfate de cuivre est tout à fait défavorable : il y a 4 ans que l'auteur a appelé l'attention des industriels sur ce point. Plus tard il a observé que l'addition de bichromate au sulfate de cuivre annihile l'effet nuisible de ce dernier, comme le confirment les essais de M. Pilling. Un traitement au bichromate et à l'acide sulfurique, après le sulfate de cuivre, n'est pas le moins du monde recommandable : ce procédé ne s'emploie plus du reste nulle part.

Tous les essais pour protéger la fibre par un traitement avec des sels métalliques ont échoué, et l'auteur regrette de ne pouvoir confirmer le fait avancé par M. Pilling, qu'un traitement au bichromate et à l'acide acétique exerce une action protectrice. Il n'agit pas défavorablement, mais n'a aucune action utile. La meilleure manière d'éviter l'affaiblissement de la fibre et de donner, comme dernière opération, un passage alcalin, savon, ammoniaque, carbonate ou acétate de soude. Ce dernier est spécialement commode, quand on ne peut employer de corps fortement alcalins, comme le carbonate de soude, dans le cas des tissus mixtes, par exemple.

M. Ermen a constaté qu'on obtient de bons résultats, en lavant à plusieurs reprises la marchandise teinte dans l'eau dure : ils s'expliquent par la présence de petites quantités de carbonate de chaux tenue en dissolution par l'eau.

R.

MATIÈRES COLORANTES

DIPHÉNYLAMINE (Action de l'acide sulfurique sur la), par M. **V. KADIERA** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3575).

D'après un brevet allemand n° 106511 de Dahl et Cie, la diphénylamine, traitée par SO^4H^2 ordinaire et SO^4H^2 faiblement fumant, donne un corps renfermant du soufre et un corps qui en est exempt. L'auteur a vérifié qu'en chauffant 12 à 15 heures à 80°, 1 partie de diphénylamine avec 1 partie de SO^4H^2 concentré et 3 parties de SO^4H^2 fumant, à 20 % de SO^3, il se forme deux produits, qu'on peut séparer par le toluène. Le premier facilement soluble est la diphényle-benzidine et le second insoluble est la diphényle-benzidine-sulfone : l'acide sulfurique agit comme oxydant.

$$2.C^6H^5.NH.C^6H^5 + O = C^6H^5.NH.C^6H^4 - C^6H^4.NH.C^6H^5 + H^2O$$

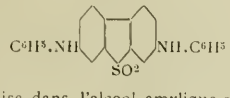
L'auteur a reproduit la diphényle-benzidine, en chauffant l'acide diphényle-benzidine carbonique,

$$\begin{array}{l} C^6H^4.NH.C^6H^4.COOH \\ | \\ C^6H^4.NH.C^6H^4.COOH \end{array}$$

obtenu par condensation de l'acide o-chlorobenzoïque avec la benzidine, en présence de cuivre. L'action

de la chaleur dédouble ce corps en acide carbonique et diphényle-benzidine, identique à celle provenant de la diphénylamine.

Quant à la diphényle-benzidine-sulfone,



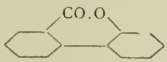
elle cristallise dans l'alcool amylique et s'obtient à l'état de poudre brun jaune, soluble en vert pâle dans l'acide sulfurique concentré.

La solution chauffée passe au bleu foncé, puis au bleu gris.

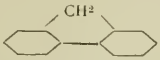
R.

TANNIN (Constitution du), par M. M. **MIERENSTEIN** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3641).

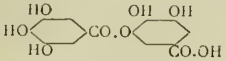
D'après l'auteur, le tannin n'est pas un glucoside, mais est identique à l'acide digallique. Pour le prouver, il s'appuie sur le fait que la distillation avec la poudre de zinc des corps, tels que :



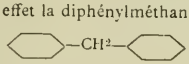
donne le corps :



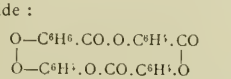
Avec le tannin, supposé identique à l'acide digallique :



on obtient en effet la diphénylméthane :



Le salicylide :



subit la même transformation.

R.

TEINTURE

FILS DE COIR (Teinture des) (*Dyer and Calico Printer*, 1906, p. 31).

Le coir est une sorte de fil grossier préparé avec les fibres de la noix de coco, et sert à faire des paillassons et des tapis communs. C'est une matière bon marché, convenablement durable, de qualité très variable, de couleur allant du jaune pâle au brun foncé. Avant de teindre, il est bon, bien que cela ne soit pas absolument nécessaire, de traiter les fils de coir par un bain bouillant de carbonate de soude faible, puis par l'eau bouillante seule. Cette opération ouvre la fibre et permet aux couleurs de mieux trancher.

On peut employer les colorants directs, basiques et azoïques. Les premiers s'emploient en solution aqueuse, sans addition aucune : on entre la marchandise à froid, monte lentement au bouillon, où l'on reste 1/2 heure. L'extérieur seul de la fibre se teint : aussi suffit-il de 0,75 à 1,75 % de matière colorante. On emploiera : auramine, fuchsine, thioflavine T, coriphosphine O, phosphine G nouvelle, violet méthyle, bleu méthylène nouveau, vert brillant, vert méthylène G, brun Bismarck, noir pour jute, etc.

Les colorants directs se teignent au bouillon : on en prend 0,5 à 1,5 %, avec 10 % de sulfate de soude, chrysophénine, thioflavine S, chrysamine, orange Pluton, jaune solide diamine, jaune Titan, bleu chlorazol, rouge dianol, benzopurpurine, écarlate diamine, écarlare Titan, rose azurine G, Congo rubine, benzobrun, catéchine diamine, brun Titan, benzo vert foncé, vert diamine, violet diamine, noir direct foncé, noir Titan, noir oxydiamine, etc.

Les colorants acides et azoïques se teignent à raison de 2 à 3 %, au bouillon, avec un peu d'alun. Jaune indien, orange crocéine, tartrazine, orangé II, écarlate pour jute, écarlate F3R, ponceau double, écarlate 3O, éosine acide, crocéine brillante, écarlate de Biebrich, rouge solide A, violet acide, violet formyle, cyanols, lanafuchsine, bleu laine, induline, bleu acide, vert acide brillant, vert cyanol, bleu patenté, etc.

Le noir s'obtiendra en faisant bouillir les fibres 1 heure dans un bain renfermant 900 gr. d'ammoniaque et 225 gr. de sel de soude. On ajoute à ce bain 2 kil. 250 gr. de sulfate de soude par chaque 45 kil. de fibres, puis 2 kil. de noir oxydiamine A ou de noir paradiamine B et on fait bouillir 1 heure. On laisse refroidir dans le bain pendant 1 heure, sort la marchandise, la lave et la sèche.

Le noir oxydiamine peut être combiné avec le campêche, si l'on demande un noir absolument plein. On teint dans ce cas avec le noir oxydiamine, comme plus haut, puis on laisse la marchandise à l'air pendant 2 à 3 heures : on la presse alors dans un bain de nitrate de fer à 3°,5 B pendant 1 heure et laisse reposer 2 à 3 heures.

La teinture se fait alors avec :

9 k. colle.
9 — savon.
9 — extrait de campêche.
2 — 250 extrait de fustet.
2 — 250 nitrate de fer.

On manœuvre la marchandise dans ce bain 1/2 heure à 3/4 d'heure.

R.

IMPRESSION

NOUVEAU BRUN D'OXYDATION (Sur un) dérivé de la paraphénylène-diamine et son emploi pour l'article enlevage, par M. **HENRI SCHMID** [*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, déc. 1905 (paru en mars 1906), p. 404].

Le seul emploi que la paraphénylène diamine ait trouvé jusqu'à présent en teinture bise, conjointement avec l'aniline, est la production d'un noir d'aniline inverdissable (Brevet allemand N° 4257, du 31 mai 1886, de M. P. Monet).

Par contre, cette base n'a jamais été utilisée, ni en teinture, ni en impression, pour l'obtention d'une couleur individuelle.

Les tentatives en vue de produire pratiquement des couleurs brunes sur la fibre, par oxydation de la paraphénylène diamine, paraissent avoir échoué jusqu'à ce jour.

En opérant d'après la formule typique du noir d'aniline, c'est-à-dire en oxydant un mélange de chlorhydrate de paraphénylène diamine, de chlorate et de cuivre, on s'est probablement heurté à la formation prématurée de la matière colorante et à l'attendrissement de la fibre textile.

On peut obvier à ces inconvénients en partant d'un sel de la diamine dont une partie considérable ou même prédominante de l'acide a été neutralisée, ou en employant même la *base à l'état de liberté*.

Ainsi, en appliquant, par foulardage ou par impression, une couleur qui, à côté de chlorate de soude et de traces de chlorure vanadeux, renferme la quantité nécessaire de chlorhydrate de paraphénylène diamine (dont 40 à 75 % d'acide ont été changés en acide inoffensif, par addition d'un sel alcalin organique approprié, ou même entièrement enlevés par de l'alcali), on réalise, par un passage en Mather-Platt, un brun intense résistant au savon bouillant. Le tissu reste intact.

Mais même le chlorhydrate de la paradiamine entièrement débarrassé de son acide, ou la *base aromatique libre*, sont capables de produire le brun, si l'on a soin de les additionner de sel ammoniac. Ce sel paraît être décomposé, au vaporissage, par la base fixe qui est ainsi convertie en chlorhydrate, susceptible de réagir avec le chlorate :

$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases} + 2NH^4Cl = 2NH^3 + C^6H^4\begin{cases}NH^2.HCl\\NH^2.HCl\end{cases}$$

Le vanadium, dans ce cas, est employé comme vanadate d'ammoniaque, et non comme chlorure vanadeux,

On ne manquera pas de remarquer, au point de vue de l'oxydation, la différence entre l'aniline et les monamines en général, et la paraphénylène diamine et les diamines en général.

C'est un fait connu que dans la transformation du chlorhydrate d'aniline en noir d'aniline, il se produit une quantité considérable d'acide chlorhydrique libre, la base de noir d'aniline ne pouvant fixer la quantité totale de l'acide du sel d'aniline :

$$3C^{65}HNH^2.HCl + 3O = 3H^2O + C^{18}H^{15}N^3.HCl + 2NCl.$$

Cet acide, qui se volatilise, peut devenir fatal à la fibre, principalement au vaporisage, par suite de production d'hydrocellulose cassante. Son effet, il est vrai, peut-être limité par l'addition, au sel d'aniline, de certains sels organiques. Mais cette neutralisation ne peut s'étendre que sur des fractions du sel d'aniline : poussée plus loin, elle entraverait l'oxydation et il ne se formerait plus de noir.

Les diamines, telles que la paraphénylène diamine, offrent sous ce rapport un grand avantage sur l'aniline, l'ortho-toluidine, etc. En saturant un seul des deux groupes amino de la diamine par l'acide chlorhydrique, et en laissant l'autre libre ou en le neutralisant par un acide organique, l'acide chlorhydrique mis en liberté pendant l'oxydation est directement absorbé par ce second groupe basique, et rendu inoffensif pour la fibre.

La forte neutralisation du chlorhydrate de paraphénylène diamine, qui permet ainsi la création d'un agent désacidifiant au sein même de la couleur d'oxydation, est, par conséquent, une garantie sûre contre toute attaque du textile. Et, en poussant à bout cette neutralisation, c'est-à-dire en faisant usage d'une couleur composée de la base *libre*, de chlorate alcalin, NH^4Cl et Va, on n'exclut pas seulement tout danger de corrosion de la fibre, mais on augmente encore considérablement la stabilité de la couleur, qui se conserve plus longtemps.

L'oxydation de la paraphénylène diamine libre et sa transformation sur la fibre en matière colorante insoluble est le premier exemple de ce genre. Les monamines, telles que l'aniline, produisent plus de matière colorante par oxydation à l'état libre. La facilité d'oxydation de la paraphénylène diamine dépasse encore celle de la paraamidodiphénylamine (« base pour noir diphényle »).

Il est des homologues et des isomères de la paraphénylène diamine qui se comportent d'une manière analogue à cette dernière, par exemple la métaphénylène diamine, la méta-toluylène diamine, etc. Cependant, les couleurs réalisées avec la para-phénylène diamine offrent le plus grand intérêt pratique.

La production d'un *article enlevage sur fond brun* grand teint et bon marché, dans le genre du noir Prud'homme, forme un problème dont la solution est cherchée depuis longtemps.

Le brun de paraphénylène diamine me paraissait appelé à combler la lacune.

Malheureusement, le tour de main ingénieux qui constitue le cachet du procédé Prud'homme, le concours des prussiates dans le but de préserver la base aromatique de l'oxydation prématurée, aussi bien dans les bains de foulardage que sur la fibre, se montre inemployable dans le cas des sels de la paraphénylène diamine. Le ferrocyanure de potassium précipite ces sels et ne se prêterait donc pas au but en question.

Cependant, l'expérience montre que pour imiter l'article Prud'homme en brun, on n'a pas besoin de l'intervention des prussiates, mais qu'on peut directement partir des sels de paraphénylène-diamine fortement neutralisés, et les soumettre à un vaporisage court, en présence de chlorate alcalin et de quantités infinitésimales de vanadium, pour obtenir un résultat.

Les bains de foulardage qui offrent une teinte brune rougeâtre, si le chlorhydrate de la paradiamine n'était pas tout à fait pur, sont facilement décolorés par l'addition d'un peu d'hydrosulfite-formaldéhyde (— le bisulfite agit d'une manière semblable —) et se maintiennent pendant quelque temps dans cet état. L'introduction du vanadium dans le bain ne se fait qu'au moment de se servir de ce dernier.

Exemple d'un bain pour foulardage :

30 à 40 gr. chlorhydrate de paraphénylène diamine cristallisé.
20 à 30 gr. acétate de soude.
1 à 10 milligr. vanadium par litre.

En séchant à la hot-flue les pièces préparées dans ce bain, il se produira, malgré toutes les précautions indiquées, un commencement d'oxydation qui communique à la pièce une teinte grise violacée ou verdâtre. Le produit intermédiaire d'oxydation qui en est la cause ressemble à l'éméraldine, et peut même affecter la même couleur verte intense, si l'on active la réaction.

Mais, contrairement à l'éméraldine proprement dite, le premier terme d'oxydation de la paraphénilène-diamine se laisse encore facilement réduire et enlever par les agents réducteurs. Si l'on imprime sur la marchandise préparée en bain pour brun et partiellement oxydée en gris ou vert, par le séchage et le repos avant l'impression, des « couleurs enlevages-réserves » à base de sulfite, bisulfite ou mieux encore d'hydrosulfite stable, telles que l'hydrosulfite NF, la rongalite C, l'hyraldite, on observe déjà pendant le séchage la décoloration des parties imprimées ; elle se complète par le passage

en Mather-Platt et laisse au lavage un blanc permanent d'une pureté irréprochable.

Ce fait rend le brun de paraphénylène-diamine propre à l'article enlevage *genre Prud'homme*.

En pratique, nous nous sommes finalement arrêtés pour la composition des bains de foulardage à la base libre, et nous avons préparé les bains d'après la formule suivante qui offre les meilleures conditions pour leur conservation, et sous les autres rapports :

Bain pour foulardage A.

16 à 20 gr. base de paraphénylènediamine.
16 à 20 gr. chlorure d'ammonium.
16 à 20 gr. chlorure de soude.
1 à 1 gr. 5 rongalite C.

mettre à 1 litre.

Filtrer et mettre par litre 15 milligr. de vanadate d'ammoniaque (à l'état tel, non pas à l'état réduit).

L'enlevage blanc, soit la réserve blanche, à imprimer sur les pièces préparées en *bain de foulardage A*, se compose, par exemple, de 200 gr. de rongalite et de 800 gr. épaississant à la gomme.

Pour les effets multicolores, on fait usage de couleurs enlevages semblables à celles imprimées sur fond azoïque, tel que rouge de paranitraniline; ces couleurs sont donc aussi composées de matière colorante basique, de tannin, d'hydrosulfite NF ou produit analogue et de phénol, soit d'aniline comme dissolvant.

Il va sans dire que les laques colorées, fixables à l'albumine, additionnées de réducteurs, tels que sulfite alcalin, hydrosulfite stabilisé, etc., peuvent également contribuer à l'enluminage multicolore des fonds bruns. Toute la richesse et toute la gamme des couleurs employées pour l'article Prud'homme peuvent être reproduites sur le nouveau brun de phénylène-diamine. Le fond seul change, la rapidité et l'élégance du procédé, même le bon marché en ce qui concerne le prix des matériaux, restent les mêmes. L'article brun enlevage présente même l'avantage sur celui du noir au prussiate d'admettre la fixation directe, sous forme de laques tanniques, des couleurs d'aniline basiques, tandis que ces dernières ne se trouvent déposées sur le fond noir que sous forme de laques au ferrocyanure de zinc de solidité médiocre.

Le traitement du nouvel article enluminage aux enlevages à l'hydrosulfite-formaldéhyde n'a pas besoin d'être décrit en particulier; il ressort du genre enlevage sur fond azoïque, procédé Zundel ou Jeanmaire.

Pour utiliser le brun de paraphénylène-diamine en impression, on remplace l'eau du « bain de foulardage A » par un épaississant, en chargeant la couleur de 20 à 25 gr. par litre. La couleur imprimée peut être vaporisée quelques minutes ou une heure et plus, ce qui permet d'appliquer le brun à côté des couleurs vapeur ordinaires, par exemple, dans le fond d'un dessin à plusieurs couleurs.

Le nouveau brun, appelé « *Brun paramine* », est breveté; la Badische Anilin und Soda-Fabrik est concessionnaire des brevets et livre la matière première sous le nom de « *paramine* ». (Voir *R. G. M. C.*, 1906, n° 111 du 1er mars.)

N. B. — Le résumé de ces recherches a été consigné dans le pli cacheté n° 1517, déposé le 30 décembre 1904.

Les échantillons accompagnant ce travail sont déposés aux archives de la Société.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

FIBRES TEXTILES.

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé nouveau pour la fabrication de fils brillants imitant la soie** (B. F. 350442, 30 déc. 1904-16 févr. 1906).

Le procédé consiste à traiter le dérivé acétylé de la cellulose (dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 du brevet français n° 317007, pris le 18 décembre 1901 et qui se trouva être le dérivé triacétylé) d'après les manières en usage pour la fabrication de la soie artificielle, comme par exemple forcer, à travers une filière à trous capillaires, des dissolutions du dérivé acétylé de la cellulose ci-dessus mentionné, dans des chambres chauffées ou dans des liqueurs qui précipitent ce produit, etc.

Les fils ainsi obtenus sont souples, d'un brillant superbe et d'une grande résistance à la rupture. Ils résistent très bien à l'action d'eau, d'acides et d'alcalis et ne sont pas aussi inflammables que les fils préparés à l'aide du collodion.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé de teinture des fibres animales** [*H. R. Vidal et G.-E. Junius*] (B. F. 359093, 10 janv. 1905-15 mars 1906).

Le noir de paramidophénol, obtenu par la fusion d'un mélange de soufre et de paramidophénol ou des diphénylamines substituées auxquelles ce composé donne naissance, est un produit qui, à l'encontre de la plupart des couleurs sulfurées ordinaires, ne contient pas de groupes mercaptans, et qui, en solution de sulfures alcalins, ne précipite pas par l'acide acétique ou autres acides organiques ou le bicarbonate de soude.

Dans ces conditions, les solutions, au lieu d'être verdâtres, sont jaune clair.

On peut ainsi teindre directement, sans l'altérer, la laine, en bleu intense très résistant qui se développe encore en nuances plus intenses par un passage en solution acide de bichromates.

La laine, dans ce bain de teinture, se teint par oxydation à l'air, comme l'indigo; la nuance bleue se développe au fur et à mesure de cette oxydation.

Le même procédé peut s'appliquer à la teinture de la soie.

MACHINES. — **Machine à teindre** [*P. Klug*] (B. F. 359334, 11 nov. 1905-21 mars 1906).

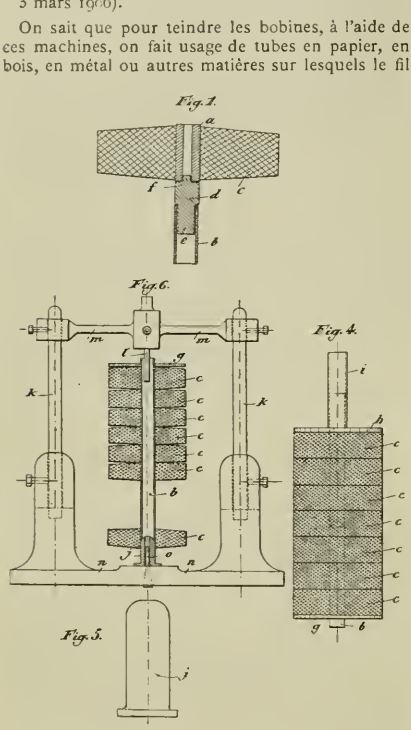
Dans un réservoir principal contenant le bain, sont disposées l'une au-dessus de l'autre une série de cuves ou caisses dont les fonds sont percés, et dont les bords en contact, sont rejoints latéralement par un joint approprié. La cuve supérieure est fermée par un couvercle. Les réservoirs sont introduits de cette façon dans le réservoir, remplis de couleur, et sont, avant le commencement du travail de teinture, accouplés par le moyen d'un dispositif approprié de telle sorte que les bords en contact sont solidement

pressés l'un contre l'autre et par suite l'étanchéité sur les côtés est assurée.

Comme on le comprend, à la fin de chaque opération, les cuves peuvent être remplacées par des cuves assemblées de même façon et remplies de la nouvelle couleur, de telle sorte qu'il ne se produit plus, comme autrefois, de perte de temps, par suite de chaque remplissage et nettoyage nécessaires de la même et unique cuve.

TEINTURE EN BOBINES. — **Dispositifs perfectionnés pour la teinture des fils en bobines** [*A. Sedeyn*] (B. F. 358670, 19 oct. 1905-3 mars 1906).

On sait que pour teindre les bobines, à l'aide de ces machines, on fait usage de tubes en papier, en bois, en métal ou autres matières sur lesquels le fil



Dispositifs pour la teinture des fils en bobine.

Fig. 1, embrochement des bobines sur le tube perforé de la machine à teindre; fig. 4, tube perforé avec plusieurs bobines; fig. 5, bobinot; fig. 6, appareil pour la mise sur bobinets des bobines teintes.

est enroulé sur le bobinoir; ces tubes sont percés de trous destinés à coïncider avec ceux des tubes de la machine à teindre lorsque les bobines sont glissées en place sur celui-ci. Mais il arrive généralement que beaucoup de trous des tubes des bobines ne correspondent pas ou correspondent imparfaitement avec ceux du tube de la machine et il en résulte que le liquide tinctorial n'accède pas uniformément à toutes les parties de la bobine. Les tubes en papier offrent encore l'inconvénient que leurs trous s'obstruent souvent par suite des glissements des différentes couches de papier sous l'action du liquide tinctorial en ébullition.

En outre si l'on embroche plusieurs bobines de grand diamètre, dites bobines soleil, sur le tube de la machine, leurs tubes, qui sont généralement munis de rebords ou renforts aux deux extrémités, empêchent de les serrer l'une sur l'autre et la plus grande partie du liquide se fraie le chemin le plus court à travers les couches de fil voisines des tubes, à cause de la résistance que les nombreuses couches de fil offrent à son passage direct vers la périphérie ou de celle-ci vers le tube.

Enfin les tubes des bobines sont mis hors d'usage, plus ou moins rapidement, suivant la matière dont ils sont faits, ce qui est une cause de dépense assez importante.

La présente invention a pour but de supprimer tous ces inconvénients et elle consiste essentiellement à embrocher les bobines directement sur le tube de la machine à teindre sans tube intermédiaire en papier ou autre, ce qui permet de serrer les bobines l'une sur l'autre de façon qu'elles forment ensemble une seule bobine. Le liquide est alors forcé de les traverser suivant leur épaisseur diamétrale, quelle que soit celle-ci, car il ne peut trouver un chemin plus court.

Le fil est enroulé au bobinoir sur un tube *a* de même diamètre que celui du tube perforé *b* de la machine à teindre.

Pour faire glisser la bobine *c* du tube *a* sur le tube perforé *b*, on place sur le sommet de celui-ci une broche présentant une partie *d* de même diamètre que le tube *b*, et ayant un prolongement inférieur *e*, de moindre diamètre, qui pénètre à glissement doux dans ce tube *b* et un prolongement supérieur *f* qui s'adapte dans le creux du tube *a* de la bobine lorsque celle-ci est mise en place comme c'est montré à figure 1.

Il suffit alors de faire glisser la bobine *c* de son tube *a* d'abord sur la partie *d* de la broche puis de celle-ci sur le tube perforé *b*.

Pour faciliter cette opération, les bords supérieurs de la partie *d* de la broche et du sommet du tube perfore *b* sont de préférence légèrement arrondis.

Les bobines à teindre sont glissées successivement sur le tube perforé qui peut en être garni sur toute sa hauteur ou seulement sur une partie de celle-ci, à volonté. La première bobine vient reposer sur le disque *g* dont le tube perforé est garni à son extrémité inférieure et lorsque le nombre voulu de bobines a été glissé en place, on recouvre la bobine supérieure d'un disque *h* formé avec un chapeau cylindrique *i* qui recouvre le sommet du tube perforé *b*. Les deux disques sont alors pressés l'un vers l'autre jusqu'à ce que les bobines soient bien serrées l'une sur l'autre, comme c'est représenté à figure 4, et le tout est alors placé dans la machine à teindre où le liquide tinctorial est alternativement foulé et aspiré à travers les bobines et les perforations du tube *b*. Par suite du serrage des bobines l'une sur l'autre, le liquide ne trouve pas un passage facile entre elles et il les traverse directement de la périphérie aux perforations du tube ou *vice-versa*, quel que soit leur diamètre.

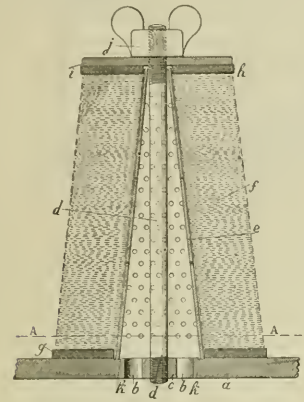
Lorsque l'opération de teinture est achevée, on retire le tube perforé *b* garni de ses bobines, on enlève le disque supérieur *h*, on retourne le tube *b* de haut en bas et on fait glisser successivement chaque bobine sur un bobinot *j* (fig. 5), pour le déroulement, l'ourdissage et le cannetage.

On peut se servir, à cet effet, d'un châssis comme celui représenté à la figure 6, dans lequel le tube *b* est maintenu en place entre des montants ajustables *k*

par une broche *l*, fixée à une traverse *m* et le long de laquelle le tube peut être soulevé pour permettre de fixer sous lui un bobinot *j* qui est maintenu en place sur la traverse inférieure *n* du châssis par une broche *o*. On abaisse ensuite le tube *b* jusqu'à ce qu'il repose sur le sommet arrondi du bobinot et on fait glisser une bobine sur celui-ci, comme le montre la figure 6.

Procédé et dispositif pour le bobinage du coton en vue de la teinture ou du mercerisage [*P. Fontaine*] (B. F. 359302, 10 nov. 1905-21 mars 1906).

Actuellement, le coton qui doit être envoyé à la teinture ou au mercerisage est bobiné soit par simple entrecroisement des fils autour des broches de la machine à bobiner, soit sur une busette en carton



Coupe élévation d'une bobine.

perforé emmanchée sur la broche et occupant le tiers ou le quart de la hauteur de la bobine.

Le premier procédé a l'inconvénient de donner des bobines peu consistantes et qui s'emmanchent difficilement sur les broches perforées de support employées dans les appareils de teinture.

Quand on emploie le second procédé, la busette perforée présente des trous qui, une fois la bobine emmanchée sur les broches perforées de l'appareil à teindre ou à merceriser, coïncident plus ou moins avec ceux de la broche.

Le procédé consiste à enrouler le fil sur un noyau tubulaire rigide et perforé qui, pour le bobinage, peut s'enfiler sur la broche de la machine à bobiner, et, une fois le bobinage opéré, s'enlève avec la bobine dont il constitue l'âme.

Avec des bobines ainsi préparées, les plateaux perforés de support des appareils à teindre ou à merceriser n'auront plus besoin d'être pourvus de broches perforées, les bobines pouvant se fixer directement au droit des orifices de ces plateaux.

a est le plateau; pour chaque bobine ce plateau est percé d'orifices séparés par une partie pleine dans laquelle est ménagé un trou central taraudé pour la fixation d'une broche pleine *d*. Sur cette broche s'enfile aisément l'âme métallique perforée *e* de la bobine *f*; celle-ci est, par deux rondelles en feutre *g* et *h*, isolée respectivement du plateau *a* et d'un disque métallique *i* sur lequel s'opère le serrage au moyen d'un écrou à oreilles *j* vissé sur la tête de la broche *d*. Afin de faciliter le centrage des bobines, on peut, autour des orifices *b*, ménager dans le plateau *a* une rainure circulaire *k* où se loge le bord inférieur de l'âme perforée *e*. Le noyau *e* sera avantageusement établi en un métal tel que la nickeline formée par du bronze et du nickel laminés. Ce noyau tubulaire perforé sera, de préférence, de forme tronconique, mais il va sans dire qu'il pourrait être cylindrique ou à surface polyédrique.

Procédé et dispositif pour la teinture mécanique des bobines de coton [*P. Fontaine*] (B. F. 359311, 10 nov. 1905 — 21 mars 1906).

Le procédé consiste à former un circuit complètement fermé dans lequel on dispose les bobines en les montant au-dessus des orifices de la cloison perforée d'une cuve qui communique, de part et d'autre de la cloison, respectivement avec l'aspiration et le refoulement d'une pompe aspirante et foulante; la fermeture du circuit est opérée après expulsion parfaite de l'air par le bain de teinture, qui se trouve ainsi en quantité constante très exactement déterminée, peut être refoulé à travers les bobines alternativement de dehors en dedans et de dedans en dehors et produit toujours une teinte définie correspondante. L'on est certain, avec un bain de composition déterminée, de reproduire à chaque opération, la même teinte, si l'on fait fonctionner l'appareil pendant le même temps à la même température et avec les mêmes alternatives.

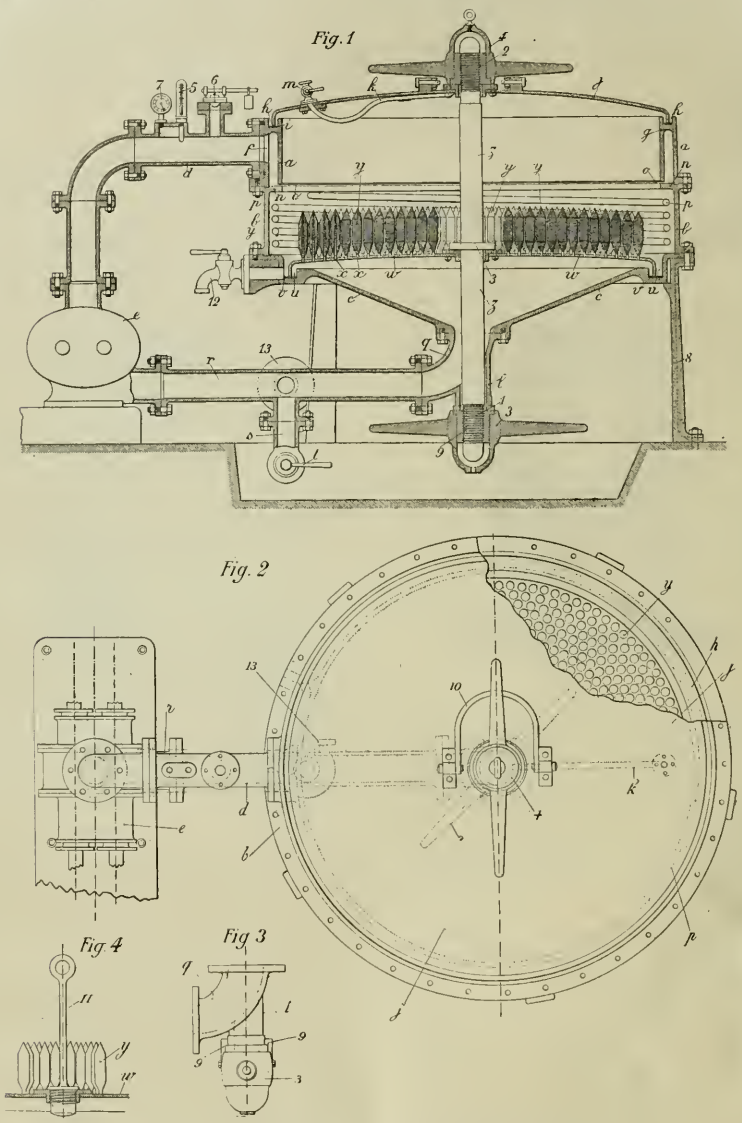
L'appareil comporte une cuve de préférence établie en trois parties *a*, *b*, *c*. La partie supérieure *a* constitue un anneau en forme d'U renversé dans la paroi extérieure duquel débouche, en *f*, l'un des conduits *d* de la pompe *e* réglée pour marcher avec le même rendement dans les deux sens. La branche intérieure de l'U de la pièce *a* est percée d'un orifice d'échappement d'air *g* et la base de l'U forme un gorge *h* qui reçoit une rondelle métallique de garniture *i* sur laquelle se serre ainsi, avec joint étanche, le bord du couvercle *j*. Un conduit *k*, logé dans la partie haute et muni extérieurement d'un conduit *m*, sert à l'échappement de l'air ou éventuellement à l'introduction du bain de teinture. La virole intermédiaire *b* forme joint avec les viroles supérieure et inférieure *a* et *c*. Elle porte, sur son bord supérieur, une saillie *n*. Entre l'arête intérieure de cette saillie et le bord de la branche intérieure de la virole *a* on ménage ainsi une rainure *o* pour l'écoulement du bain. Un serpentin *p* dont l'entrée et la sortie, placées en dehors de la cuve, sont réglées par des robinets, est disposé contre la paroi intérieure de la virole *b*; il reçoit de la vapeur vive pour le chauffage.

L'élément inférieur *c* de la cuve est formé par une calotte tronconique dont la petite base située à la partie inférieure reçoit une tubulure *q* la raccordant à un conduit *r* formant l'un des conduits de la pompe *e* (aspiration ou refoulement suivant le sens de la marche), sur le conduit *r* est branché un conduit de vidange *s* pourvu d'un robinet *t*, et sur une tubulure latérale 13 de ce conduit est raccordé un conduit d'introduction du bain pourvu d'un robinet (non représenté).

Dans une gorge *u* formée par le bord de la base supérieure du tronc du cône *c* repose une rondelle de joint métallique *v* sur laquelle se serre le bord replié d'un diaphragme perforé *w* en forme de calotte sphérique. Dans les orifices de ce diaphragme sont montées des broches perforées *x* sur lesquelles s'em-

manchent les bobines *y* sans âme ou avec une âme en carton perforé.

Une tige axiale *z* traverse le couvercle *j*, le diaphragme *w* et la tubulure de fond *q* par un ajutage *l*: elle est filetée à ses deux extrémités 1, 2, et porte au niveau voulu, une collerette 3. Sur les filetages 1 et 2



Appareil pour la teinture mécanique des bobines de coton.

Fig. 1, coupe-élévation; fig. 2, plan; fig. 3, élévation latérale partielle; fig. 4, dispositif pour le retrait de la cloison perforée.

se vissent respectivement les écrous de serrage 3 et 4. Ces écrous sont représentés comme établis en deux parties assemblées par chevilles, le noyau étant en un métal plus dur et pouvant se remplacer aisément quand son taraudage est usé. Les écrous 3 et 4 s'appliquent respectivement sur l'ajutage *l* et

sur le couvercle *j*; la collerette 3 s'aplique sur le diaphragme *w*.

L'appareil est complété par un thermomètre 5, une soupape de sûreté 6 et un manomètre 7 disposés sur la canalisation *d*.

L'appareil fonctionne de la façon suivante :

On peut supposer la cuve vide et l'écrou inférieur 3 suspendu à la cuve par exemple entre les branches 9 d'une chape portée par la tubulure *l*. La tige 7 a été retirée, le couvercle *j* soulevé par son anse à charnière 10, et le diaphragme *w* retiré au moyen d'une tige filetée telle que 11 (fig. 4) se vissant dans l'orifice de passage de la tige 7.

Pour procéder au montage de l'appareil, on met en place le diaphragme chargé des bobines à teindre, on descend en place dans la cuve l'axe 7 en le faisant passer par l'orifice central du diaphragme et dans la tubulure *l*. On visse alors sur le filetage 1 l'écrou inférieur 3 resté suspendu à la cuve. La collerette 3 vient serrer le diaphragme. On monte le couvercle, on rabat son anse et on visse l'écrou 4 sur le filetage 2. On ferme les robinets de vidange *t* et 12, on ouvre le robinet du conduit venant du réservoir à teinture et aboutissant en 13, et l'on ouvre également le robinet d'échappement d'air *m*. Enfin, on met en route la pompe *e* qui aspire du liquide par le conduit *r* et le refoule par le conduit *d*.

On a eu soin, bien entendu, de disposer le fond du bac à teinture au-dessus du niveau du diaphragme *w*.

L'appareil était plein de liquide, ce dont on peut s'assurer dès que l'on voit apparaître du liquide par le robinet *m*, on ferme ce dernier ainsi que le robinet de remplissage. On laisse encore la pompe marcher dans le sens initial pendant la moitié du temps fixé pour l'opération de teinture. Comme l'appareil est parfaitement clos, le corps des bobines est traversé de haut en bas par une quantité déterminée de liquide par unité de temps. On change ensuite le sens de la marche de la pompe et on refoule le liquide de bas en haut.

Quand le temps assigné à la teinture est écoulé, on arrête la pompe *e*, on ouvre le robinet *m* et les robinets de vidange 12 et *t*. La cuve étant vidée, on enlève l'écrou 4, le couvercle *j* et le diaphragme. Il ne reste plus qu'à retirer les bobines pour les essorer et les sécher.

IMPERMÉABILISATION. — **Tissus imperméables et leur procédé de fabrication** [*Lon. A. Bond.*] (B. F. 358619, 18 oct. 1905. — 1er mars 1906).

Le procédé consiste à imprégner les tissus de bitume très pur, fondant à 175° C. et chauffé à 200° C. Le tissu sortant du bain est imprimé et on le soupoudre d'une poudre siccative pour éviter toute adhérence. Finalement, il passe entre des cylindres polisseurs. Le bitume n'aurait aucun des inconvénients des tissus imperméabilisés au caoutchouc ou à la résine. Le tissu resterait souple et ne se poisserait pas même à la chaleur du soleil.

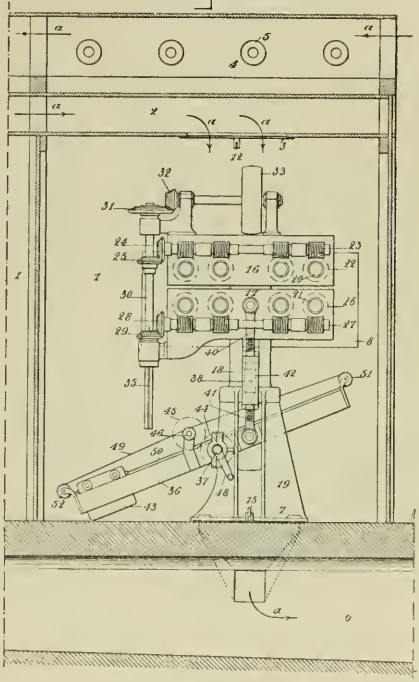
SÉCHAGE. — **Perfectionnements apportés aux machines à sécher et étirer les écheveaux** [*T. Robatel, J. Buffaud et Cie*] (B. F. 358841).

La machine étireuse est disposée de la manière connue, dans une étuve 1, combinée avec un distributeur d'air chaud 2, muni d'obturateurs 3 correspondants à chacune des étuves ; le distributeur 2 est alimenté par l'air qui circule dans le sens des flèches *a*, en rencontrant d'abord un système de chauffage approprié 4, 5, pour s'échapper ensuite par le conduit d'aspiration 6, muni d'obturateurs 7 correspondants à chacune des étuves.

Cette disposition générale a été perfectionnée en ce sens que la porte 8 de chaque étuve, en pivotant autour de son axe 9, actionne un système de leviers tels que 10-11-12 et 13-14-15 qui commandent respectivement les obturateurs 3 et les obturateurs 7, en les fermant ou en les ouvrant automatiquement, suivant qu'on ouvre ou qu'on ferme la porte 8.

L'étireuse proprement dite se compose de deux pièces de fonte, 16, 17, dont l'une est fixe sur une

Fig. 1



Machine à sécher et étirer les écheveaux.
Fig. 1. — Élévation de face.

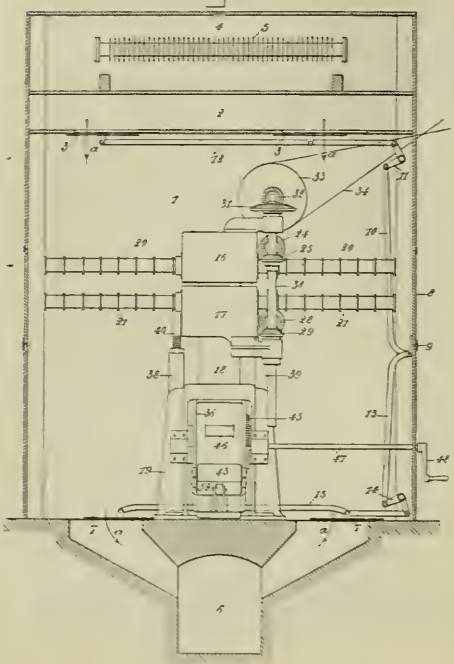
colonne 18 supportée par le bâti 19 et dont l'autre supportée par le bâti 19 et dont l'autre peut glisser le long de cette colonne ; les pièces 16 et 17 portent des guindres parallèles 20, 21, qui peuvent recevoir un mouvement de rotation respectivement par l'intermédiaire des engrenages 22, 23, 24, 25, et 26, 27, 28, 29. Les pignons d'angle 25 et 29 sont montés sur un même arbre 30 commandé lui-même par une transmission appropriée telle que 31, 32, 33, 34, et le pignon 29 peut recevoir un déplacement longitudinal sur l'arbre 30, tout en restant solidaire de ce dernier grâce à une clavette 35 de longueur convenable.

Le perfectionnement à cette disposition connue est le moyen spécial permettant d'obtenir, sans secousse, par l'écartement des pièces portant les guindres, une tension progressive et réglable sur les

écheveaux, de manière à soumettre ces derniers à un effort croissant depuis zéro jusqu'à la charge maxima qu'ils doivent supporter pendant leur séchage.

A cet effet, on monte sur le bâti 19 un levier 36, qui présente la forme d'un cadre ou d'une glissière et oscille autour de l'axe 37 qui le supporte. Ce levier est relié à la pièce 17 par des bielles 38, 39 de longueur réglable, pour pouvoir faire varier l'écartement des pièces 16 et 17, c'est-à-dire celui des guindres.

Fig. 2



Machine à sécher et étirer les écheveaux.

Fig. 2. — Élévation latérale.

A titre d'exemple, le dessin représente comme dispositif permettant de régler la longueur des bielles, celui qui consiste à établir ces dernières au moyen de deux têtes à axes filetés en sens inverse 40, 41 et réunis par un écrou central 42. Le levier 36 est combiné avec un contre-poids 43 pouvant se déplacer sur toute la longueur du levier, par exemple au moyen d'un treuil approprié 44, 45, 46, dont l'arbre de manœuvre 47 est situé dans l'axe d'oscillation du levier, et qui est actionné de l'extérieur par une manivelle 48. Ce treuil porte deux courroies 49, 50 s'enroulant en sens inverse en passant sur des poulies de renvoi 51, 52 et attelées au contre-poids 43, que l'on peut ainsi déplacer à volonté sur le levier 36.

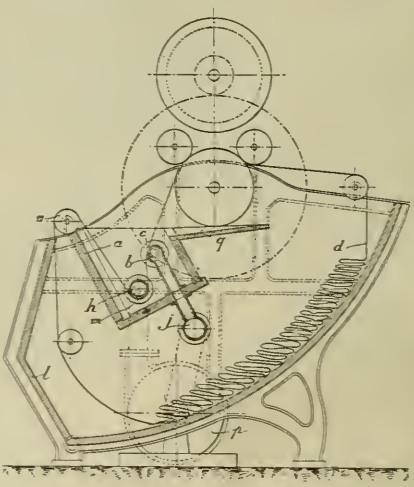
Dans ces conditions d'établissement, on voit immédiatement que si le contre-poids 43 occupe la position indiquée à la figure 1, et s'il est en outre calculé de manière que dans cette position il équilibre exactement le poids de la pièce 17 et des guindres 21, on pourra, à la main et sans effort, déplacer ces derniers, condition particulièrement avantageuse pour disposer convenablement les écheveaux.

En faisant alors avancer progressivement le contre-poids vers l'extrémité opposée du levier 36, on produira évidemment l'étirage progressif, et réglable à volonté, des écheveaux disposés sur les guindres, et on pourra du reste être renseigné à tout instant sur la valeur de cet effort, en combinant l'arbre de la manivelle avec un dispositif indicateur quelconque approprié, extérieur à l'étuve et dont l'aiguille occupera sur la graduation une position correspondant à celle du contrepoids sur le levier, ce qui fait que la graduation pourra donner, par lecture directe, la valeur de l'effort exercé sur les écheveaux.

LAVAGE. — **Machine laveuse-apprêteuse pour le lavage rapide, le dégraissage complet et l'amélioration du toucher de la pièce par aspiration et refoulement de la lessive au travers du tissu** [*N. Rousselle*] (B. F. 358615, 18 oct. 1905-1er mars 1906).

Le principe de cette machine consiste à aspirer puis à refouler au travers du tissu la lessive laveuse et dégraisseuse de façon à assurer, entre les deux, un contact intime facilitant le dégraissage et donnant au tissu un toucher supérieur.

Dans le bac de trempage *l* d'une machine à laver usuelle est agencé un bac spécial de lavage, de



Machine laveuse-apprêteuse.

dégraissage et d'apprêt *a*, traversé par un tube *b*, présentant sur toute sa longueur une fente étroite *c* dont les lèvres s'ouvrent en forment de V accentué. Ce tube *b* est réuni en son milieu au conduit d'aspiration *j* d'une pompe centrifuge *p* par un tuyau *i*.

Parallèlement au susdit tube est également disposé dans le bac *a* un tuyau *h* dont une extrémité est fermée par un bouchon *k* et dont l'autre communique avec le refoulement de la pompe *p*. Une fente *m*, de préférence non évasée, et de même prévue longitudinalement dans ce tube.

Pendant le traitement de l'étoffe, la pièce *d* entrai-

née sans fin par les cylindres de la machine, passe successivement et dans toute sa longueur contre le tube *b*, puis contre le tube *h* en obturant les fentes *c* et *m*. Le frottement de cette pièce contre les tubes est réglable au moyen d'un tendeur *n*.

L'aspiration exercée par la pompe dans le tube *b* et le refoulement dans le tuyau *h* forcent la lessive du bac à traverser le tissu dans toute son épaisseur à l'endroit des fentes, ce qui produit un lavage et un dégraissage des fibres et fils dudit tissu d'autant plus parfait que la traversée a lieu sous plus forte pression.

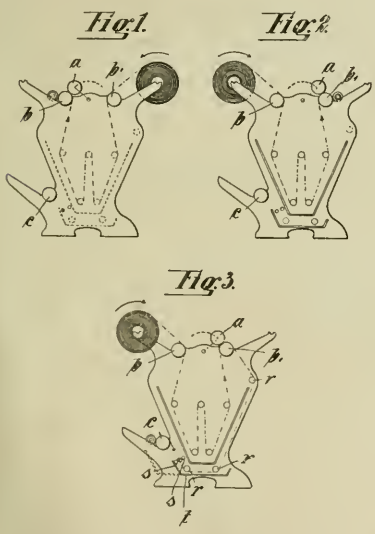
Pour que l'aspiration s'exerce avec une égale intensité sur toute la longueur de la fente c'est-à-dire sur toute la largeur de la pièce, le tube *b* présente une section qui va en diminuant du milieu vers les extrêmités (fig. 2). L'évasement de cette fente permet à l'aspiration de s'exercer sur une plus large surface, c'est-à-dire d'être moins contrariée.

Une toile métallique amovible *o*, recouvrant intérieurement la fente *m*, retient dans le tuyau *h* les corps étrangers susceptibles d'endommager l'étoffe.

La quantité de liquide imprégant le tissu, et qui est exprimée par les cylindres d'entraînement, retombe dans un bac collecteur *q* d'où elle revient au bac *a*.

Dispositif de rinçage pour cuves de teinture de tissus en pièces [*J. Leontieff*] (B. F. 358895, 27 oct. 1905-10 mars 1906).

Dans la teinture des tissus en pièce, dans la cuve, il est quelquefois très important de faire passer le tissu directement du bain de teinture dans le bain de rinçage.



Dispositif de rinçage pour cuves de teinture.

Ce procédé est spécialement nécessaire avec l'emploi des couleurs sulfurées. Jusqu'à présent, dans des cas semblables, on s'est servi de deux cuves placées à côté l'une de l'autre, en faisant passer l'étoffe teinte et pressée ou essorée dans la première cuve, par la deuxième cuve, qui est remplie d'eau et, de cette manière, ne servait qu'au rinçage.

Ce mode de travail présente divers inconvénients. Le deuxième clapot ou cuve sert peu; il ne travaille que pendant le dernier passage (le sixième ou le huitième) de la teinture; l'ensemble de l'installation occupe beaucoup de place et les cuves doivent être munies d'un dispositif pour les mettre simultanément en marche.

La présente invention consiste à appliquer le dispositif du rinçage à la cuve même, sous la forme d'un bac disposé au-dessous de la cuve.

Les figures 1 et 2 montrent le trajet de l'étoffe dans la cuve pendant la teinture. Pendant le dernier passage à travers le bain de teinture (figure 3), le tissu est amené des cylindres presseurs b^1, *a* sur les rouleaux-guides *r*, *r*, *r* dans le bac *t*, passe entre les tuyaux d'aspersion *s*, *s* et est enroulé au moyen du cylindre *c*. Celui-ci est par exemple commandé par le cylindre b^1 à l'aide d'une courroie croisée, de telle sorte que ces deux cylindres soient mus simultanément.

Ce même dispositif peut aussi être utilisé quand on veut soumettre l'étoffe, après la teinture, à un traitement ultérieur, par exemple au chromate, au sel de cuivre, etc. Le bain dans le bac *t* peut ensuite être chauffé par un dispositif convenable, tel qu'un serpentin à vapeur ou son équivalent. Le bac *t* est alors construit plus grand (comme le montrent les lignes ponctuées dans la figure 3), afin de ramener dans le bac le liquide d'égouttage du traitement ultérieur.

PEINTURE SUR TISSU. — **Procédé de production, sur tissus textiles, de peintures ne déteignant pas à la lessive** [*Emmy Hottenroth*] (B. F. 358554, 16 oct. 1905-24 fév 1906).

On prépare un mélange d'une solution de bichromate de potasse saturée et aqueuse avec une solution de gomme arabique épaisse; ce mélange est transformé, de la manière ordinaire, en une bouillie propre à peindre, en le gâchant avec une couleur à la colle, ordinaire et pulvérisée, jusqu'à ce que les peintures obtiennent le reflet délicat et brunâtre visible seulement pour l'ouvrier expérimenté. Ce reflet annonce que l'agglutinant est suffisamment durci.

Les teintes sont très peu sensibles, à la lumière, pendant qu'elles se trouvent encore à l'état humide, mais cette sensibilité augmente au fur et à mesure du séchage. Il n'est pas préférable de peindre à la lumière du soleil le plus intense.

Le premier ton de teinte ou de couleur étant fixé, on lave le tissu pour éliminer le bichromate superflu s'il y en a, puis on sèche et l'on applique le deuxième ton, et ainsi de suite.

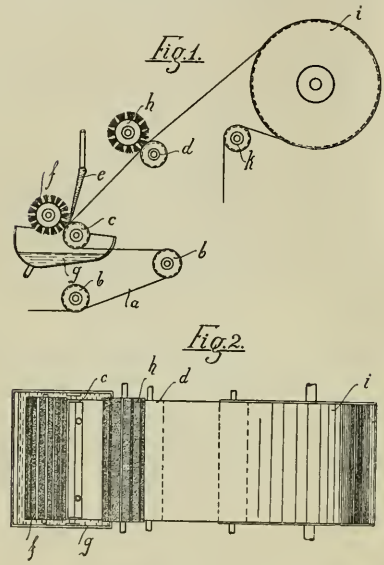
La peinture et le fixage ultérieur étant terminés, on lave de nouveau et soigneusement le tissu pour détruire l'excès de ton qui serait resté. Peu importe que le lavage soit fait à l'eau chaude ou froide, ou avec du savon, de sorte que l'image colorée ne craigne pas du tout de déteindre à la lessive.

Le procédé décrit convient le mieux à la peinture ne déteignant pas à la lessive, sur tissus ou étoffes les plus délicates et le plus fines possible, à travers lesquelles les rayons de lumière peuvent passer sans difficulté, de sorte que les peintures ou teintes soient bien fixées sur chaque filament de tissu. La batiste, les tulles anglais délicats peuvent être considérés comme des types de ces tissus.

PAPIER. — **Procédé pour l'obtention d'un enduit uniforme et adhérent de poussière métallique sur des rouleaux de papier ou d'étoffe** [*Société française des papiers d'aluminium*] (B. F. 358705, 2 août 1905-5 mars 1906).

La bande de papier *a* recouverte de poussière métallique par le procédé connu est dirigée au moyen de plusieurs rouleau de guidage *b* à peu près horizontalement sur un rouleau inférieur *c* et de là sur un rouleau supérieur *d*, qui est disposé de telle façon par rapport au rouleau *c* que la bande de papier comprise entre les deux rouleaux soit inclinée.

En outre, les rouleaux sont disposés de façon que la face de la bande qui est recouverte de métal se



Machine servant pour l'obtention d'un produit uniforme sur rouleaux de papier.

trouve en dessous dans la partie où elle arrive horizontalement vers le rouleau *c* et en dessus dans la partie inclinée.

Un peu au-dessus du tuyau *c*, se trouve une tuyère d'eau *e* dont l'ouverture s'étend sur toute la largeur de la bande de papier, de sorte qu'un jet d'eau fort et régulier se déverse sur toute la largeur de la bande. Comme la poussière métallique de même que la résine ne sont pas solubles dans l'eau, le jet d'eau ne sert par son effet mécanique qu'à enlever l'excédent de la poussière métallique, sinon totalement du moins en majeure partie, sans pour cela nuire à la couche de poussière métallique adhérente au papier ou détruire son uniformité.

L'effet mécanique du jet d'eau est encore augmenté par le fait qu'un peu au-dessous du jet d'eau, on dispose contre le rouleau *c* un rouleau muni de brosse *f* disposées sur sa circonférence, de distance en distance, et qui servent à enlever la poussière métallique non adhérente à l'endroit mouillé par l'eau. Cette poussière est enlevée immédiatement par l'eau, de sorte qu'elle ne peut pas se loger dans la brosse. Par cela même on évite l'inconvénient que présente l'emploi exclusif de brosses, car, après un usage de courte durée, les brosses, étant imprégnées de poussière métallique, déposent celle-ci à nouveau sur le papier et, en évitant cet inconvénient, on assure une bonne exécution du procédé.

L'eau de lavage se rassemble dans un bac *g* disposé en dessous du rouleau *c* et est recueillie ensuite.

En regard du rouleau supérieur *d*, on dispose un second rouleau à brosses *h*. Celui-ci a pour but d'enlever l'eau qui se trouve entraînée sur la bande de papier.

La bande de papier débarrassée de cette façon d'une partie de son eau arrive du rouleau *d* sur un tambour *i* de grand diamètre, chauffé à l'intérieur, et est mise en contact sur une grande surface de ce dernier.

Par suite de chauffage, l'humidité contenue dans la bande de papier disparaît et plus loin la bande de papier est encore chauffée (à environ 140°). La résine qui fixe la poussière métallique se ramollit en même temps, sans pour cela fondre et elle se mélange à cette dernière en formant un enduit uniforme qui pénètre à une certaine profondeur dans la couche de papier ou d'étoffe et par cela même adhère à cette dernière.

La bande de papier ou d'étoffe prête est conduite au moyen d'un rouleau de guidage *k* à un dispositif d'enroulement non représenté sur les dessins.

Procédé pour produire sur papier des nuances floconneuses [*F. v. Meister Lucius et Brüning*] (B. F. 350447, 31 oct. 1904-16 févr. 1906).

A un endroit approprié d'une machine à papier où la pâte est encore suffisamment diluée, comme entre la caisse d'admission au-dessus du cylindre de tête et des écumoirs ou écluses, se trouvent ajustés un ou plusieurs récipients à orifices pour la décharge des couleurs, qui est réglée par un appareil approprié, de sorte que la couleur ou solution de couleur tombe sur la pâte au-dessous d'une manière continue ou intermittente. La solution de couleur est donc distribuée jusqu'à un certain point dans la pâte encore humide, et on obtient ainsi des nuances mariées si l'on emploie des solutions de couleur contrastantes.

Le but de cette invention est de rendre les stries de couleurs plus irrégulières par un déplacement local périodique. A cet effet, on donne à la pâte de papier une direction ondulée et latérale, outre celle de la feuille continue, ou la couleur est distribuée d'une manière latérale en déplaçant les récipients à couleur ou bien leurs orifices à décharge. Dans les deux cas, on évite une teinture régulière de la feuille formée et on obtient ainsi des nuances et mélanges irréguliers de couleurs, la couleur pouvant pénétrer la feuille.

On produit le mouvement ondulé par la pâte, par exemple en plaçant des barrages devant la dernière écluse ou en réglant la conduite de l'eau. En cas de besoin d'un excès d'eau, on la fait passer par la caisse d'admission ou par le tuyau de décharge fixé devant la dernière écluse de la pâte. Le déplacement latéral alternatif des récipients à couleurs ou de leurs orifices se fait d'une manière appropriée, comme par exemple par un excentrique ou par la connexion avec l'agitateur de la table égoutteur.

On emploie ces deux moyens ensemble ou séparément.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Production d'une matière colorante *o.*-oxyazoïque très soluble à l'eau, et appartenant à la série du naphtalène** [*Geigy*] (B. F. 359310, 17 janv. 1905-21 mars 1906).

Sulfonation du bleu noir du B. F. 350055.

Ex. : Une partie de la matière colorante obtenue par copulation de l'acide 1-diazo-2-naphtol-4-sulfonique avec le β-naphtol, précipitée de la solution alcaline par addition d'un acide dilué quelconque, lavée, séchée et pulvérisée est introduite dans trois parties d'acide sulfurique concentré en remuant et en maintenant la température à 30°-40° C. Le colorant se dissout en partie avec une coloration bleue, en partie il se transforme en petites aiguilles vertes à reflet métallique (sulfate). En remuant fortement on ajoute ensuite lentement une partie d'acide sulfurique fumant (contenant 25 % d'anhydride); le mélange s'échauffe et se liquéfie, on laisse la température s'élever à 65°-70° C. et l'on continue de remuer jusqu'à ce qu'un échantillon de la masse soit suffisamment soluble dans l'eau froide. La sulfonation terminée, on verse le mélange dans l'eau glacée, on précipite avec du sel de cuisine, on filtre le précipité, on le lave avec une solution diluée de sel, on le sèche et le pulvérise.

Le colorant ainsi obtenu se présente à l'état d'une poudre foncée à reflet métallique verdâtre, qui se dissout facilement déjà dans l'eau froide avec une nuance rouge framboise, par addition d'ammoniaque la nuance vire au bleu pur, tandis que l'acide muriatique concentré donne un précipité sous forme de flocons brun violacé. Dans l'acide sulfurique concentré le colorant se dissout avec une nuance bleu foncé. Il teint la laine sur bain acétique en brun rougeâtre virant au violet foncé par traitement au sulfate de cuivre et au noir bleuâtre par traitement au bichromate.

Procédé pour la production de colorants *o.*-oxyazoïques [*Sandoz*] (B. F. 359222, 7 nov. 1905-19 mars 1906).

Ex. I : La solution refroidie de 17 kil. d'orthonitro-ortho-aminoparacrésol dans 400 lit. d'eau chaude et 6 kil. de soude Solvay est additionnée de 7 kil. de nitrite de soude, puis diazotée en l'introduisant dans 26 kil. d'acide muriatique à 21° B. en ayant soin de ne pas dépasser 10° C. On fait ensuite couler le diazonitrocrésol ainsi obtenu dans une solution neutre de 34 kil. de phényl 1.-8-naphtylamine sulfonate de soude et 14 kil. d'acétate de soude cristallisé dans 500 lit. d'eau et on complète la réaction en brassant pendant 48 heures à la température ordinaire. Ensuite on ajoute 6 kil. de soude Solvay, on chauffe à environ 60° C. et on précipite le colorant au moyen de sel. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau avec une coloration rouge bleuâtre, dans l'acide sulfurique concentré en bleu foncé. Le colorant est précipité des solutions aqueuses par les acides en flocons bleu foncé. Il teint directement la laine en bain acide en brun violet; par un traitement aux bichromates alcalins on obtient un noir bleu très intense. La fixation au sulfate de cuivre produit une laque noire un peu plus bleuâtre.

Ex. II : Le diazo du *p.*-chloro, *o.*-amino-phénol, *o.*-sulfo + *p.*-tolyl. 1.-8-naphtylamine sulfo de soude = colorant teignant la laine en rouge bordeaux devenant violet bleu par le sulfate de cuivre, et bleu foncé par chromatage.

Production de colorants azoïques, pour laine [*Société Industrie chimique*] (B. F. 358844, 3 janv. 1905-9 mars 1906).

Combinaison du tétrazo, du diaminophénol 1 : 2 : 4 avec les naphtol et naphtolsulfo.

Ex. : 10 kil. de chlorhydrate de diamidophénol ($OH : NH^2 : NH^2 = 1 : 2 : 4$) sont dissous dans un peu d'eau et refroidis à la glace et au sel marin à 5° C.

Après addition de 25 kil. d'acide chlorhydrique ordinaire on y ajoute peu à peu et en ayant soin d'agiter une solution de nitrite à 10 % renfermant 7 kil. de nitrite de soude. La dissolution diazoïque rougeâtre ainsi obtenue, qui se conserve facilement même à la température ordinaire, est combinée, en présence d'un excès d'acétate de soude, avec 12 kil. 3 de naphtolsulfonate de sodium 1 : 4. Au bout de peu de temps la formation du produit intermédiaire rouge est terminée et ce dernier est ensuite combiné directement ou, éventuellement après avoir été filtré pour en séparer la lessive saline, avec 10 kil. de β-naphtolate de sodium, en présence d'un excès de carbonate de soude en dissolution, le mieux en chauffant la masse peu à peu à 40° C. Finalement on chauffe à 70-80° C., complète la précipitation du colorant seulement séparé partiellement, par addition de sel marin, filtre, presse et sèche. Le colorant se dissout dans l'eau chaude avec coloration violette virant au rouge par addition d'acides ; il teint la laine en bain acide en nuances bordeaux clair qui passent par chromage ultérieur en un noir tirant sur le violet, très solide au lavage et au foulon.

On obtient des colorants de propriétés tout à fait analogues en remplaçant l'acide naphtolsulfonique 1 : 4 par l'acide naphtolsulfonique 1 : 5 ou l'acide naphtolsulfonique 2 : 6 de Schaeffer et en remplaçant le β-naphtol par un dioxynaphtalène, comme par exemple le dioxynaphtalène 2 : 7.

LAQUES. — **Procédé de préparation de laques jaunes destinées à remplacer le jaune chrome** [*F. v. Meister, Lucius et Brüning*] (B. F. 350431, 28 déc. 1904-16 fév. 1906).

On part des colorants diazoaniline ou naphtylamine + pyrazolone.

Ex. : 50 kil. de sulfate de soude dissous dans 500 lit. d'eau avec 250 kil. de matière colorante en pâte et de l'alphanaphtylamine et du phénylméthylpyrazolone sont mélangés avec environ 2000 lit. d'eau dans un vase pourvu d'un agitateur et précipités ensuite, en remuant, par la solution de 100 kil. de chlorure de baryum dans 500 lit. d'eau.

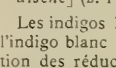
Ex. II : 50 kil. de sulfate d'alumine dissous dans 500 lit. d'eau sont précipités par la solution de 25 kil. de soude de Solvay dans 250 lit. d'eau dans un vase pourvu d'un agitateur et mélangés avec 100 kil. de matière colorante en pâte de la *m.*-xylidine et du méthylphénylpyrazolone, précipités ensuite, en remuant, par la solution de 60 kil. de chlorure de baryum dans 600 lit. d'eau.

Ex. III : 10 kil. d'une matière colorante obtenue de l'aniline et du phénylméthylpyrazolone sont empâtés dans un moulin, au mouillé, avec 100 kil. de baryte et un peu d'eau et moulus pendant plusieurs heures.

Ex. IV : 200 kil. de litophone, mis en suspension dans de l'eau, sont mélangés dans un vase pourvu d'un agitateur avec la solution de 18 kil. de phényl-méthylpyrazolone, 12 kil. de soude caustique de 40° B, 15 kil. de soude de Solvay dans environ 400 lit. d'eau ; on y fait couler une solution de 10.7 kil. d'o.-toluidine, 35 kil. d'acide chlorhydrique de 20° B, dissous dans 200 lit. d'eau : on refroidit à 0° C., en diazotant à cette température par 7 kil. de nitrite.

Les pigments obtenus ainsi sont des laques de couleur jaune à orange jaune, fort solides à la lumière et absolument résistantes à l'eau, à la chaux et à l'alcali. On peut s'en servir avantageusement pour remplacer le jaune au chrome et l'orange au chrome ; ils jouent donc un grand rôle dans la préparation des pigments. Un progrès technique est l'absence des combinaisons vénéneuses de plomb dans leur préparation.

TRIPHÉNYLMÉTHANE. — **Procédé de production d'un colorant de la série du triphénylméthane** [*Act. gesell. Berlin*] (B. F. 359002. 3 oct. 1905-14 mars 1906).

On condense : HO^3S  OCH^3 avec l'hydrol

NH^2

sulfonant et enlevant NH^2 par oxydation avec un colorant bleu verdâtre clair.

On fait dissoudre 75 parties de tétra-éthyldiaminobenzhydrol et 54 1/2 parties d'acide ortho-aminophénylèther-para-sulfonique dans 500 parties d'eau, en ajoutant 32 parties d'acide sulfurique concentré (66° B.) ; on chauffe alors la masse pendant 24 heures à une température de 95 à 100°. On laisse refroidir, en faisant cristalliser, de cette manière, le produit de la condensation sous la forme de sulfate en petites feuilles brillantes, lequel est isolé par filtration, puis lavé et séché. On introduit 100 parties du produit ainsi obtenu dans 200 parties d'acide sulfurique « monohydrate » et on chauffe alors le mélange à une température de 60 à 70° C. jusqu'à ce qu'une épreuve soit clairement soluble dans de l'eau. Après avoir dilué avec 300 à 400 parties d'eau, on laisse refroidir ; après quelque temps, la majeure partie de l'acide disulfonique formé se sépare ; on le recueille en filtrant à la trompe et en séchant.

Pour éliminer ensuite le groupe amino, on fait dissoudre 79.5 parties de sel de sodium dudit acide disulfonique (d'une teneur de 87,6 %), en additionnant 20 parties d'acide sulfurique concentré (66° B.) dans 180 parties d'eau et on diazote en ajoutant une solution concentrée de 7 parties de nitrite de sodium. La solution « diazo » ainsi obtenue est additionnée de 200 parties d'alcool et, en agitant soigneusement, d'environ 3 parties de sous-oxyde de cuivre.

Il se produit un fort dégagement d'azote et la réaction est terminée dès que le composé diazo a disparu. On évapore alors l'alcool par distillation. La solution obtenue est filtrée et peut servir directement pour l'oxydation, qui peut être effectuée au moyen du peroxyde de plomb en combinaison avec de l'acide sulfurique, cette opération se faisant d'après la méthode bien connue. On sépare le colorant de la solution d'oxydation filtrée de sulfate de plomb, par l'addition de sulfate de sodium. On filtre et on sèche.

On obtient ainsi une masse d'un état métallique, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration bleu verdâtre. Par l'addition d'un ciade minéral, une solution aqueuse du colorant prend d'abord une coloration verte qui, en ajoutant plus d'acide, se change en jaune. Dans l'acide sulfurique concentré, le colorant se dissout avec une faible coloration jaune ; par l'addition d'une petite quantité d'eau, la solution montre d'abord une nuance jaune intense qui, en ajoutant plus d'eau, se change en vert jaunâtre.

Ce nouveau colorant teint la laine non mordancée dans un bain acide en une nuance bleu verdâtre très claire qui est solide aux alcalis ; il égalise très bien.

INDIGO. — **Procédé de préparation d'indigo blanc halogéné et de ses homologues** [*Badische*] (B. F. 358864. 25 oct. 1905-10 mars 1906).

Les indigos halogénés sont réduits facilement par l'indigo blanc en solution sodique, ce qui évite l'action des réducteurs ordinaires qui agissent sur les halogènes de l'indigo substitué.

Ex. : On chauffe 100 kil. d'une solution d'indigo à 20 % à 80-100° ; tout en agitant, on y incorpore 20 kil. d'indigo bromé. Au bout d'environ 3 ou 4 heures, la réaction est terminée. On filtre l'indigo qui s'est séparé. La solution d'indigo bromé ainsi obtenue est prête à servir pour la teinture.

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé de fabrication d'alcools aromatiques et de leurs dérivés [*C. Methler*] (add. 5328 du 14 oct. 1905-6 mars 1906 au B. F. 348951).

Réduction en alcool, des acides carboxyliques par voie électrolytique.

Ex. I : Le compartiment cathodique de l'électrolyseur est rempli d'une solution composée ainsi :

200 gr. acide benzoïque.
300 — acide sulfurique concentré.
700 — alcool.

Pendant l'opération, on ajoute en plus 200 gr. d'acide benzoïque. La cathode en plomb est préparée comme il est dit au brevet principal ; l'anode est en plomb pur. Le courant est de 6 à 12 ampères par 100 cm². La température est maintenue par refroidissement entre 20 et 30°. On interrompt dès que l'hydrogène cesse d'être absorbé. La liqueur cathodique est neutralisée par de la soude caustique, puis on extrait l'alcool par l'éther. L'alcool benzylique passe quantitativement à 201°.

Le résultat reste tout aussi bon lorsque l'acide benzoïque est mis en solution dans :

300 gr. acide sulfurique concentrée.
300 — alcool.
350 — eau.

La température étant maintenue entre 50 et 60° et les conditions opératoires restant approximativement les mêmes.

Avec l'ac. *p.*-oxybenzoïque, on a l'alcool *p.*-oxybenzylique fondant à 110° C., l'ac. *m.*-oxybenzoïque donne l'alcool *m.*-oxybenzylique, fondant à 73° C. Le dichlorsalicylique fournit la **3.5**-dichlorsaligénine, etc.

Procédé de production de diaminonaphtol [*F. Sachs*] (B. F. 359064).

Action de l'amide de sodium (NH^2Na) sur les naphtolsulfo.

Ex. 1 : Dans une chaudière chauffée à 200-230° C. on introduit un mélange intime et bien séché de **2**-naphtol-**7**-sulfonate de sodium, de naphtalène et d'amide de sodium. On maintient la température à 200-230° C. pendant de 1 à 2 heures, en ayant soin d'agiter. On verse la fonte dans de l'eau, on chasse le naphtalène par un courant de vapeur d'eau, on neutralise et l'on recueille sur filtre le **2-7**-aminonaphtol. Son dérivé dibenzoylé fond à 187°.

En chauffant à 230° l'acide **1**-naphtol-**5**-sulfonique avec de 1 1/2 à 2 fois sa quantité d'amide de sodium sous addition de naphtalène on aboutit au **1-5**-aminonaphtol. Son dérivé benzoylé fond à 273°.

L'acide **1**-naphtol-**8**-sulfonique fournit dans des conditions analogues le **1-8**-aminonaphtol. Il donne, avec l'acide picrique, un sel caractéristique qui fond à 163-164°.

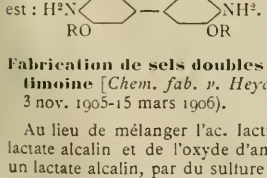
L'élimination du groupe sulfo est quelquefois accompagnée d'une transposition moléculaire. Le groupe amino entre dans une autre position par rapport à l'oxhydrile que celle occupée par le groupe sulfo.

En partant par exemple de l'acide **2**-naphtol-**6**-sulfonique on n'aboutit pas au **2-6** amino-naphtol, mais au **2-5**-aminonaphtol. L'acide **2**-naphtol-**8**-sulfonique aussi fournit le **2-5**-aminonaphtol mélangé avec des composés isomères.

Procédé de préparation d'acide disulfo de la dianisidine et de la diphénétidine [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 359214, 7 nov. 1905-19 mars 1906).

Dans 100 parties d'acide sulfurique fumant (d'une teneur de 10 % d'acide de SO^3), on introduit 25 parties d'ortho-dianisidine (teneur 97,3 %) en agitant soigneusement et en empêchant, par un refroidissement avec de la glace, la température de dépasser + 4° C. La base étant dissoute, on laisse la température s'élever graduellement jusqu'à 20 à 25° C. Dès que la sultonation est terminée, on verse la masse sur une quantité de glace représentant environ cinq fois la quantité de la masse de sulfonation. On y ajoute ensuite un excès de chaux pour former le sel de chaux, et on sépare la solution du sel de chaux formé par la filtration du sulfate de chaux. Le sel de chaux est ensuite transformé, de la manière usuelle, dans le sel de sodium, qui se sépare presque totalement de sa solution concentrée, sous la forme de petites feuilles cristallines d'un brillant argentin.

Le sel neutre de l'o.-anisidine disulfo se dissout dans 10 p. d'eau chaude; sa constitution probable est :



Fabrication de sels doubles de lactate d'antimoine [*Chem. fab. v. Heyden*] (B. F. 359084, 3 nov. 1905-15 mars 1906).

Au lieu de mélanger l'ac. lactique libre avec un lactate alcalin et de l'oxyde d'antimoine, on traite un lactate alcalin, par du sulfure d'antimoine.

On transforme 500 p. sulfure d'antimoine en sulfate par le traitement connu à l'acide sulfonique. Le précipité gris obtenu par l'eau est lavé pour le débarrasser de l'acide sulfurique, il est ensuite mis en contact avec une solution légèrement chauffée de lactate de sodium neutre. En partant du sulfure, il reste toujours du soufre non dissous. 500 p. de sulfure exigent 1900 p. d'acide lactique à 50 % neutralisé par de la soude.

La solution filtrée est évaporée jusqu'à séparation de sulfate de sodium. Le liquide restant est évaporé à sec. Le lactate double d'antimoine et de sodium est soluble dans l'eau sans décomposition, il renferme encore, en de petites quantités, du sulfate de soude.

REVUE COMMERCIALE

IMPORTATION ET EXPORTATION DE LA HONGRIE EN 1904, EN PRODUITS CHIMIQUES ET MATIÈRES COLORANTES.

Matières colorantes et tannantes.

Importation.		Exportation.	
1903.	1904.	1903.	1904.
3.878.700 fr.	4.412.000 fr.	10.669.050 fr.	10.340.000 fr.

Matières premières chimiques.

1903.	1904.	1903.	1904.
12.939.150 fr.	15.814.000 fr.	4.301.100 fr.	5.719.000 fr.

Produits de l'industrie chimique.

1903.	1904.	1903.	1904.
22.814.600 fr.	21.359.000 fr.	16.910.250 fr.	22.013.000 fr.

Importation d'articles français en Hongrie.

Matières colorantes et tannantes.	150.204 fr.	89.077 fr.
Produits chimiques.....	371.115	391.004

Minéraux, médicaments, parfumeries, matières colorantes et tannantes, gommes et résine. — Ces articles sont assez recherchés en Hongrie. Les exportateurs français ont réussi à y placer, en 1904, pour 74 200 francs de matières tinctoriales, 58 500 francs d'huiles fines et d'essences, 78 400 francs d'extrait de chêne, 65 000 francs de résine et de poix. Tous ces articles sont en progrès, à l'exception de l'extrait de chêne qui a subi une grosse diminution, passant de 141 100 à 78 400 francs.

Produits chimiques. — Les industriels français ont placé en Hongrie pour 50 600 francs de chlorate de potasse et de soude, 96 800 francs de médicaments et drogues, et 182 700 francs d'objets de parfumerie et de cosmétiques.

Importation en France de produits hongrois.

Matières colorantes et tannantes.	130.293 fr.	110.095 fr.
Produits chimiques.....	276.112	248.883

Matières colorantes et tannantes, huiles minérales. — Les quantités d'extrait de chêne reçues par la France ont diminué dans d'assez fortes proportions. Nous en avons reçu pour 94 700 francs seulement. Par contre, les envois d'huile minérale raffinée et à graisser ont bénéficié d'une sensible plus-value (67 500 et 54 200 francs).

Produits chimiques — Nos achats de produits chimiques de provenance magyare se sont élevés à 249 000 francs, dont 85 500 francs incombent à la colle forte, 48 500 francs à l'acide acétique et 90 000 francs à l'acide pyroligneux.

COMMERCE DE LA BELGIQUE EN PRODUITS CHIMIQUES ET COULEURS EN 1904

	Produits chimiques.		Teintures et couleurs.	
	Augmentation.	Diminution.	Augmentation.	Diminution.
Importation.				
Allemagne.....	1.397.000	»	829.000	»
Angleterre	»	1.420.000	»	533.000
Etats-Unis.....	»	2.586.000	»	»
France.....	521.000	»	1.341.000	»
Pays-Bas.....	408.000	»	360.000	»
Exportation.				
Allemagne.....	»	3.395.000	»	»
Angleterre.....	»	436.000	465.000	»
Etats-Unis.....	418.000	»	»	748.000
France.....	»	»	»	»
Pays-Bas.....	»	1.305.000	»	»

* *

PROPOSITION DE TARIFS SOUMIS A L'HOMOLOGATION DU MINISTRE DU 4 AU 10 MARS 1906.

Nord. — Somain à Anzin et à la Frontière belge. — Insérer dans le tarif P. V. 117 un chapitre 27 ainsi conçu :

Extraits liquides de châtaignier, de chêne, de hemloch et de québracho en fûts.

D'une gare quelconque du réseau du Nord à une gare quelconque du chemin de fer de Somain à Anzin ou réciproquement, sous conditions d'un parcours d'au moins 6 kilomètres sur chaque réseau : prix des barèmes ci-après à augmenter des frais de gare (manutention par le commerce).

	Parcours Nord.	Parcours Somain-Anzin.
Par wagon de 5.000 kilog....	Bar. III	5e série.
— 8.000 —	Bar. IV	5e série.
— 16.000 —	Bar. V	5e série.

Il n'est pas perçu de frais de transmission aux points de jonction des réseaux participants.

ÉCHOS ET NOUVELLES

NOMINATION DE CONSEILLERS DU COMMERCE EXTERIEUR DE LA FRANCE

Dans cette nomination, faite le 10 mars, nous relevons, dans les industries qui nous occupent, les noms des industriels suivants :

M. Braquenié Charles-Louis, fabricant de tapis et tapisseries d'Aubusson, à Paris.

M. Pathier Jacques-Achille, fabricant de lacets et de chaussons, à Paris.

Scheurer Ferdinand-Auguste, fabricant de produits chimiques et de gommes artificielles, à Belfort.

* *

CRÉATION D'UN INSTITUT DE CHIMIE A PARIS

Les Chambres viennent d'approuver, par une loi promulguée le 3 avril 1906, la convention passée entre l'État, la Ville et l'Université en vue de la construction d'un Institut de chimie.

Voici cette convention :

Entre, etc.

Art. 1er. — 1° Pour compléter les agrandissements de la Sorbonne, tels qu'ils ont été prévus par la convention en date du 30 juin 1881, il sera procédé à frais communs entre l'État et la ville de Paris, à la construction d'un institut chimique à Paris, dépendant de la faculté des sciences :

2° Cette construction sera élevée sur un terrain à acquérir et d'une superficie d'environ 9 000 mètres, ledit terrain faisant partie d'un immeuble situé entre les rues d'Ulm, Saint-Jacques et Gay-Lussac, et appartenant actuellement à la congrégation des dames de Saint-Michel.

Art. 2. — La dépense de l'opération comprend :

1° Les frais d'acquisition de terrain ;

2° Les dépenses de construction de l'Institut chimique :

3° Les dépenses de branchements d'égoûts, d'eau et de gaz ou d'électricité devant desservir l'établissement.

Art. 3. — 1° Cette dépense, évaluée approximativement à 3 millions, sera partagée par moitié entre l'État et la ville de Paris ;

2° La part contributive de l'État sera composée :

a) Du boni revenant à l'État après la liquidation des recettes et des dépenses afférentes à l'école pratique de la Faculté de médecine et à la clinique d'accouchements (214 977 fr.) :

b) Du reliquat dû par la ville sur les subventions reçues de l'État pour la construction du lycée Voltaire et du lycée Buffon (669737 fr.), sommes que l'Etat affecte à la présente opération :

c) D'un capital de 615 286 fr., qui sera payé à la ville dans les six mois qui suivront l'achèvement des constructions ;

3° La part contributive de la ville, fixée à 1 500 000 fr., sera prélevée sur les fonds à provenir d'un emprunt de 10 millions voté par le conseil municipal de Paris dans sa séance du 12 juillet 1905, et affecté aux grosses opérations de constructions scolaires :

4° Si, au règlement de compte, la part contributive de l'État dépasse 1 500 000 fr., l'Université de Paris sera substituée à l'État pour le payement de sa part dans l'excédent.

Art. 4. — La ville de Paris est chargée de l'opération ; celle-ci étant une suite de la reconstruction de la Sorbonne, la direction des travaux sera confiée à l'architecte de la Sorbonne.

Art. 5. — Les travaux de construction ne seront commencés qu'après approbation définitive des plans par l'État, l'Université de Paris et la ville. Ils seront exécutés en se conformant aux lois, ordonnances, décrets, règlements et cahiers des charges qui sont applicables aux opérations de même nature que la ville exécute pour son compte exclusif.

Art. 6. — A partir de la livraison de l'Institut chimique à l'Université de Paris, l'entretien en sera effectué dans les conditions prévues par l'ordonnance royale du 6 novembre 1839 qui règle l'entretien des bâtiments universitaires.

Art. 7. — La présente convention sera enregistrée au droit fixe de 3 fr. 75.

Fait à Paris, le 1er mars 1906.

Suit un avenant modifiant le § 2 de l'article 3 en ce qui concerne le mode de paiement de l'État.

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Ed. Crete, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

ÉCHANTILLONS DE LA MANUFACTURE ÉMILE ZUNDEL, MOSCOU

Enlevages sur grenat α-naphtylamine au moyen de sulfoxylate de soude. sel de fer et nitrite

Pli cacheté N° 1543 du 20 Juin 1905 (Mulhouse)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 114. — Tome X — 1er Juin 1906

SUR LES MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES SE FIXANT AU MOYEN DES COLORANTS MÉTALLIQUES (1)

Par M. Emilio NŒLTING.

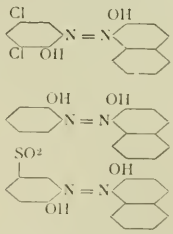
Les composés diazoïques furent découverts par Griess, en 1858, et étudiés à fond dans une série de mémoires publiés depuis ce moment, jusqu'en 1866.

Deux matières colorantes appartenant à cette série furent introduites dans le commerce dès cette époque : l'aminoazobenzène en 1862, et le brun Bismarck, en 1863. La première, vu son instabilité aux acides, n'eut pas de succès ; elle ne devint employable qu'après sulfonation (Graenler, 1878, D. R. P. 4186) ; la seconde a toujours des applications importantes. L'industrie des matières colorantes azoïques ne prit toutefois son essor qu'en 1876, année où parurent la chrysoïdine de Witt et les orangés de Roussin et Poirrier. A partir de ce moment l'attention des chimistes se porta d'une manière intensive sur le groupe azoïque et des découvertes, aussi nombreuses qu'importantes, se succédèrent sans interruption jusqu'à nos jours. On peut dire, sans exagération, que de toutes les classes de matières colorantes, celle des azoïques est devenue la plus importante. Peut-être plus de la moitié de tous les colorants, employés dans l'industrie, en ressortissent.

Nous avons, parmi les matières azoïques, des représentants de tous les genres de colorants : basiques, acides, substantifs (c'est-à-dire se fixant sur coton directement) et à mordants. Cela m'entraînerait trop loin de donner un aperçu sur tout le domaine ; je me propose seulement de passer rapidement en revue la classe des colorants à mordants qui, depuis quelques années, a pris un développement considérable.

Les colorants sulfoniques acides, qui sont d'un emploi extrêmement important pour la laine et la soie, ne tirent pour ainsi dire pas sur coton mordancé par les mordants métalliques de la manière ordinaire. Horace Kœchlin montra toutefois en 1882 (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, **52**, p. 266) qu'on peut les fixer jusqu'à un certain point, en particulier en impression, en employant des mordants doubles : aluminium et magnésium, chrome et magnésium, chrome et zinc, mais la solidité ainsi obtenue n'est pas suffisante.

Les azarines, combinaisons bisulfitiques de certains colorants dérivés du β-naphtol :



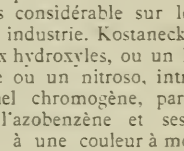
proposées en 1884 par les Farbwerke Höchst, D. R. P. 29067, du 16 décembre 1883, furent les premiers vrais colorants à mordants, se fixant en impression au moyen de l'alumine et du chrome, mais ils n'eurent qu'un succès éphémère. Il en fut de même des jaunes (et orangés) résistant au savon, de Poirrier, combinaisons des acides méta et para-aminobenzoïques diazotés avec la diphénylamine et le β-naphtol, D. R. P. 29991 du 25 mars 1884.

En 1885, Kallab observa que les combinaisons de l'aminoazobenzène diazoté (et de ses homologues) avec les acides sulfoniques du β-naphtol, décrites dans le brevet n° 16482 de 1879 et employées jusqu'alors seulement comme colorants directs pour laine, deviennent bien plus solides au foulon, si on les teint sur laine chromée ou si, après teinture directe, on les traite soit par un sel de chrome, soit par un bichromate. Ces colorants sont teints encore aujourd'hui en grande quantité d'après ces procédés et ils portent dans le commerce le nom de « Rouges pour draps » (Tuchrot).

(1) Conférence faite au Congrès international de chimie appliquée de Rome le 28 avril 1906, par M. E. Nœlting, directeur de l'École de chimie de Mulhouse.

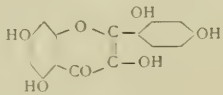
En 1887 M. Nietzki découvrit le jaune d'alizarine, combinaison de la méta-nitraniline diazotée avec l'acide salicylique (D. R. P. 44170 du 16 novembre 1887) et montra dans la suite que tous les dérivés azoïques contenant le radical de l'acide salicylique ou de ses analogues ont la propriété de se fixer sur les mordants métalliques. Cette constatation a été, d'une importance fondamentale, pour le développement de l'industrie des azoïques. En dehors de l'acide salicylique, l'acide **1**-naphtol **2**-carbonique et l'acide **2**-naphtol **3**-carbonique ainsi que les sulfoniques de celui-ci ont trouvé quelques emplois. Parmi les dérivés de l'acide salicylique, les combinaisons avec les sulfo-naphtylamines et la thioaniline ont trouvé des applications très importantes, sous le nom de jaunes d'anthracène.

De 1887 à 1889 M. de Kostanecki publia ses importants travaux sur la théorie des colorants à mordants, qui ont eu certainement une influence très considérable sur le développement de cette industrie. Kostanecki émit l'opinion que deux hydroxyles, ou un hydroxyle et un carboxyle ou un nitroso, introduits dans n'importe quel chromogène, par conséquent aussi dans l'azobenzène et ses analogues, donnent lieu à une couleur à mordant. Cette théorie a été confirmée jusqu'à présent sans exception aucune. Kostanecki lui-même fut amené à la découverte des colorants azoïques nitrosés, de la résorcine par exemple :

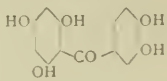


qui toutefois n'eurent pas de succès pratique (D. R. P. 46479 du 3 juillet 1888).

En cette même année Bedford, D. R. P. 47274 du 2 mai 1888, décrivit les colorants obtenus par l'action des diazos sur l'extrait de bois jaune. La morine :

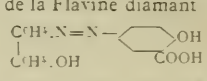


aussi bien que la maclurine :



contenus dans cet extrait sont capables de se combiner. Le produit est fabriqué par la Badische, sous le nom de « Fustine brevetée ».

En 1889 vinrent les dérivés azoïques de l'acide aminosalicylique de la maison Bayer à Elberfeld. Dans le D. R. P. 51504 du 28 mars et quatre brevets d'addition sont décrits les « Noirs diamant » obtenus par copulation avec l'α-naphtylamine, diazotation nouvelle et copulation avec des β-naphtol-sulfoniques. Les colorants de cette classe sont toujours d'un emploi considérable. Par combinaison de ce même acide diazoté avec l'acide salicylique ils obtinrent le Jaune diamant, D. R. P. 58271 du 10 novembre 1889. La série des Jaunes fut complétée par la préparation de la Flavine diamant



D. R. P. 60373 du 26 mai 1891. Un fait assez curieux est que les combinaisons des diamines bidiazotées avec l'acide salicylique, telles que benzidine, diamino-carbazol, diamino-diphényl-urée (chrysamine, jaune de carbazol, jaune coton Badische), sont excellentes pour la teinture directe du coton, mais peu appropriées à la teinture sur mordants.

En cette même année M. Witt, D. R. P. 49979 du 3 février et 49872 du 30 mai 1889, montra que les azoïques dérivés du **1.2** dioxynaphtalène donnent des violets et des bleus sur laine chromée. L'aminonaphtol correspondant fut employé quelques années plus tard par l'Actiengesellchaft de Berlin. Combiné à l'acide naphtionique, il donne un rouge qui, par traitement au fluorure de chrome, tourne au violet D. R. P. 77256 du 16 juillet 1893.

Les dérivés du **1.2** dioxynaphtalène n'ont pas reçu d'application pratique jusqu'à présent; il n'en est pas de même de ceux du **1.8** dioxynaphtalène (et surtout des dérivés sulfoniques de celui-ci) qui sont devenus extrêmement importants. Les premiers colorants de cette série ont été préparés par la Badische, D. R. P. 51559 et 52958 du 30 avril 1889. C'étaient des rouge-orseille sur laine ordinaire, teignant en violet et même en noir sur laine chromée. La même maison préconisa en 1891, D. R. P. 62947 du 25 janvier, l'emploi du **2.3** dioxynaphtalène et de son dérivé sulfonique **6**.

La pyrocatéchine enfin fut étudiée, en 1893, par M. Witt (*Berichte*, **26**, 1072).

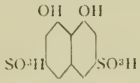
Les combinaisons des α et β-naphtylamines diazotées avec la combinaison bisulfitique du nitroso-β-naphtol, donnent, d'après Dahl et Cie, D. R. P. 79585 du 8 mai 1894, sur laine chromée, des bruns.

Les colorants mentionnés jusqu'à présent étaient teints en général sur laine chromée: ils étaient plus rarement soumis à un traitement ultérieur aux sels de chrome ou à l'acide chromique.

Dans le brevet Bayer 52183 du 16 février 1889, ces derniers modes opératoires sont particulièrement recommandés pour les colorants dérivés de la benzidine avec, d'une part l'acide salicylique, d'autre part l'acide α-naphtol-α-sulfonique, la résorcine ou le dioxynaphtalène (Orangés et Bruns pour draps, Rouge d'anthracène).

Il semble que pour tous ces colorants les sels de chrome et l'acide chromique agissent d'une manière identique, ce dernier étant réduit par la laine.

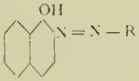
Il n'en est pas de même pour les colorants des brevets de Höchst 59095 du 14 mars 1890 et 59161 du 10 février 1891, obtenus par copulation du diazo avec l'acide **1. 8** dioxynaphtalène **3. 6**-sulfonique :



et nommés « chromotropes ». Ces colorants teignent directement la laine en rouge ou violet; sur mordant d'oxyde de chrome, ils donnent des violets plus ou moins bleus; enfin si on les teint directement et qu'on traite ensuite par l'acide chromique, on obtient des noirs. Il y a ici évidemment à la fois une oxydation du colorant et fixation du produit d'oxydation sur l'oxyde de chrome. C'est le premier exemple des « couleurs chromatables » qui ont acquis une si grande importance dans ces dernières années.

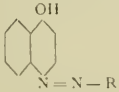
En même temps à peu près les Farbwerke Höchst trouvèrent que l'acide dioxynaphtalène sulfonique lui-même, l'acide « chromotropique », comme on l'appelle généralement, est attiré en bain acide par la laine et donne, par oxydation sur la fibre, au moyen de l'acide chromique des bruns très solides (D. R. P. du 22 octobre 1891).

La Société pour l'industrie chimique de Bâle montra en 1892, D. R. P. 66888 du 29 mars, que les matières colorantes rouges obtenues par copulation des acides naphtioniques diazotés avec les acides α-naphtol-sulfoniques **1. 4** et **1. 5** donnent, par oxydation sur la fibre, des noirs ou des violets et qu'il en est de même des dérivés de l'acide α-naphtol disulfonique Schoelkopf **1. 4. 8.** (D. R. P. 67240). Tous ces colorants sont des ortho-azo de l'α-naphtol répondant à la formule générale



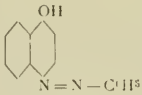
(en omettant les groupes sulfo).

En même temps les Farbwerke Höchst trouvèrent que les dérivés parazoïques de l'α-naphtol

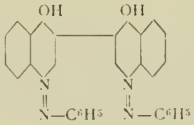


en particulier ceux dérivés des acides naphtioniques et aminonaphtolsulfoniques, qui teignent directement en brun sensible aux alcalis, donnent par chromatage des bruns très solides (D. R. P. 87003 du 27 novembre 1892). La même maison montra plus tard, D. R. P. 92361 du 7 juillet et 95942 du 27 novembre 1896, que les orangés dérivés des acides **1.8** aminonaphtolsulfoniques diazotés avec l'α-naphtylamine, donc aussi des parazoïques, donnent par chromatage des bruns.

Pour les dérivés de l'α-naphtol, la théorie de la réaction a été établie par un travail de MM. Witt et Dedichen [*Berichte*, **30**, 2665 (1897)]. Ces savants ont montré que le produit d'oxydation du benzène-azo-α-naphtol



est un dérivé du dinaphtol, probablement



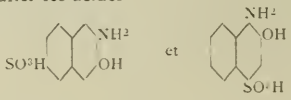
Il en est donc de même sans doute de tous les colorants analogues.

En 1894, la maison Geigy mit dans le commerce des dérivés du pyragallol (D. R. P. 81109 et 81376 du 12 juin 1894); avec le paraminophénol et son acide sulfonique, on obtient un brun, avec la diméthylparaphénylène-diamine un violet sur mordant de chrome.

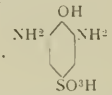
En 1893, MM. Erdmann et Borgmann prirent un brevet, 78409 du 21 octobre, qui est d'une importance fondamentale, mais dont la grande valeur ne fut reconnue que plus tard. A ce moment même, il ne put pas offrir d'intérêt et il fut déjà abandonné. En février 1896, MM. Erdmann et Borgmann montrèrent que l'ortho-aminophénol, ainsi que ses dérivés mono et disulfoniques, copulés avec de nombreux phénols et aussi avec certaines amines, donnent naissance à des matières colorantes, qui, employées substantivement, ne produisent que des teintes sensibles aux alcalis et par conséquent sans valeur, mais qui, sur mordant d'alumine ou de chrome et surtout par chromatage, suivant la teinture directe, donnent lieu à des nuances d'une très grande solidité.

Dans ce cas, aussi bien que dans le cas des chromotropes, la théorie de la réaction n'est pas encore établie. Il y a certainement oxydation du colorant primitif et fixation du nouveau produit sur l'oxyde de chrome formé, mais la nature du produit d'oxydation n'est pas connue jusqu'ici. Depuis quelques années la réaction de MM. Erdmann et Borgmann a été reprise par diverses fabriques de matières colorantes, et de nombreux dérivés, en partie déjà mentionnés dans ce brevet, en partie de constitution analogue, se trouvent maintenant dans le commerce. On a reconnu aussi que l'introduction d'un groupe nitro dans la molécule augmente le pouvoir tinctorial d'une façon considérable, et on a préparé des dérivés de l'acide picramique et de l'acide nitro-ortho-aminophénolsulfonique. Les orthoaminonaphtols, comme leurs analogues de la série benzolique, sont aussi suscep-

tibles de donner des matières chromatables, en particulier les acides



Les phénols diaminés, tels que l'acide diaminophénolsulfonique



se laissent aussi diazoter nettement, et les diazo qui en dérivent sont des matières chromatables dont quelques-unes ont acquis une grande importance pratique.

Dans certains cas enfin, l'hydroxyle peut, sans que les propriétés du colorant en soient essentiellement modifiées au point de vue du chromatage, être substitué par un carboxyle; ainsi quelques dérivés de l'acide anthranilique sont fortement changés sous l'influence de l'acide chromique; par exemple celui avec le paracrésylol, qui, dans ces conditions, passe de l'orangé au violet.

Dans la plupart des couleurs chromatables les phénols combinés sont : le para-crésol, le β-naphtol (ou un de ses acides sulfoniques) ou l'acide α-naphtol-α-sulfonique, ou la phénylènediamine qui copulent en ortho; le groupe azoïque a donc des deux côtés l'hydroxyle ou l'amino en ortho. Ceci n'est pourtant pas une condition nécessaire pour le chromatage, car, comme nous l'avons vu plus haut, un certain nombre de dérivés para-azoïques de l'α-naphtol sont chromatables aussi. De nouvelles études porteront encore plus de lumière dans ce domaine intéressant.

En résumé, d'après l'état actuel de nos connaissances, je crois qu'on peut énoncer les propositions suivantes :

On obtient des *matières colorantes tirant sur mordants métalliques* par copulation des diazo avec :

1° L'acide salicylique et ses homologues.

2° Les acides oxynaphtoïques **1. 2** et **2. 3**.

3° L'acide dioxynaphtoësulfonique **2. 8. 3. 6**.

4° L'acide dioxynaphtoësulfonique **1. 7. 2. 4**.

et, en général, avec tous les dérivés ayant un hydroxyle et un carboxyle en ortho.

5° Avec les orthodioxybenzènes (pyrocatéchine).

6° Les dioxynaphtalènes **1. 2, 2. 3, 1. 8** et certains de leurs acides sulfoniques (acide chromotropique).

7° Avec le pyrogallol et le trioxynaphtalène **2. 3. 6**.

8° En introduisant, dans une matière azoïque, un groupe nitroso en ortho vis-à-vis d'un hydroxyle.

9° Dans certains cas, par simple copulation des acides amino-benzoïques avec des phénols et des amines, mais alors la propriété de teindre les mordants est moins prononcée.

Plusieurs des colorants appartenant à cette série, par exemple les chromotropes, appartiennent aussi à la seconde catégorie, à celle des *colorants chromatables*.

Ces derniers montrent les particularités de structure suivantes :

1° Ce sont des dérivés parazoïques de l'α-naphtol.

Ou 2° les dérivés ortho-azoïques de l'α-naphtol sulfoné en para ou dans la position **5** (et probablement aussi en **3**).

Ou 3° les dérivés du **1. 8** dioxynaphtalène, en particulier de l'acide chromotropique.

Les dérivés du **1. 2** et du **2. 3** dioxynaphtalène ne semblent guère avoir été étudiés à ce point de vue. On les a plutôt teints sur mordant de chrome.

Enfin 4°, et c'est la chose la plus importante, ce sont des dérivés des ortho-aminophénols et ortho-aminonaphtols, ainsi que des ortho-diaminophénols et de leurs produits de substitution sulfonés ou carboxylés.

RÉSERVES SOUS NOIR D'ANILINE AVEC HYRALDITE W ET RÉSORCINE

Par MM. le Dr Luigi CABERTI, Pietro ROGGIERI et Carlo BARZAGHI.

(*Échantillons nos 82 à 85.*)

Ayant dû nous occuper de l'article *Réserves sous noir d'aniline*, appliqué aux flanelles de coton, article dans lequel on doit, comme on sait, conserver toute la souplesse au tissu, même dans le cas où le dessin est à grandes surfaces, après avoir pour quelque temps employé la méthode de Oswald, basée sur la propriété que le ferrocyanure de zinc possède de fixer assez solidement les matières colorantes basiques, sans en avoir les résultats que nous cherchions, nous nous sommes, à la suite de nombreux essais, arrêtés à la méthode que nous allons relater rapidement ici, dans l'espoir qu'elle ne sera pas dépourvue de tout intérêt.

Le tissu servant à cet article étant simplement débouilli, nous avions depuis longtemps employé l'hydrosulfite comme réserve sous noir, le pouvoir réducteur de ce produit nous permettant d'obtenir un blanc bien meilleur : de là à l'idée d'associer à l'hydrosulfite le blanc de zinc pour fixer les matières colorantes basiques, la distance à franchir n'était pas grande : ce que nous fîmes immédiatement dans l'espoir de réunir les avantages présentés par ce moyen de réservage à ceux présentés par la méthode d'Oswald; mais les résultats ne furent pas très

encourageants, les couleurs n'ayant pas beaucoup de vivacité, ni de solidité.

Après nombre d'essais, l'un de nous suggéra de reprendre en examen le fait trouvé, il y a quelques années, par M. C. Favre, c'est-à-dire le pouvoir de fixation que présente, vis-à-vis des matières colorantes basiques, le produit de condensation de la résorcine et de la formaldéhyde, et d'en essayer l'application; l'idée ayant été trouvée très bonne et ayant trouvé une série de matières colorantes basiques qui, tout en résistant bien à l'action de l'hydrosulfite, ne présentent pas l'inconvénient de changer de nuance par l'addition de la résorcine, il nous fut possible d'appliquer la méthode avec des résultats très satisfaisants : au mélange d'hydrosulfite et blanc de zinc, nous substituâmes toutefois l'hyraldite W, laquelle donne, par suite probablement d'une homogénéité parfaite et peut-être aussi d'une plus heureuse proportion de ses constituants, de bien meilleurs résultats à l'impression, soit comme régularité de travail, soit comme vivacité des couleurs.

Nous indiquons plus bas les proportions selon lesquelles nous avons préparé les réserves dont la préparation ne présente aucune difficulté spéciale; il faut, toutefois, noter qu'il vaut beaucoup mieux ajouter la solution de résorcine dans la couleur contenant déjà la matière colorante parfaitement dissoute que de procéder inversement.

La fabrication est la suivante : débouillir le tissu sans le gratter, sécher, préparer en noir d'aniline, sécher, imprimer les réserves, vaporiser 5 minutes au M. P., chromer, laver, savonner, gratter et apprêter.

Voici les recettes que nous avons employées dans la fabrication du dit article :

Jaune W.

Thioflavine	35 gr.
Orange acridine	5 —
Amidon grillé 1 : 1	1/4 lit.
Eau	100 c.c.
Glycérine	50 —

Cuire jusqu'à dissolution parfaite du colorant, refroidir, puis ajouter :

Blanc W	1/2 lit.
Sol. résorcine alcool 1 : 1	100 c.c.

Tamiser par tamis de soie.

Cachou W.

Rouge cuivre (M. L. B.)	40 gr.
Amidon grillé 1 : 1	1/4 lit.
Eau	100 c.c.
Glycérine	50 —

Cuire, etc. :

Blanc W	1/2 lit.
Résorcine alcool 1 : 1	100 c. c.

Bleu W.

Bleu marine enlevage extra conc. (M. L. B.)	30 gr.
Amidon grillé 1 : 1	1/4 lit.
Eau	100 c. c.
Glycérine	50 —

Cuire, etc.:

Blanc W	1/2 lit.
Résorcine alcool 1 : 1	100 c.c.

Rouge W.

Rhodamine 6G pure	30 gr.
Thioflavine T	10 —
Amidon grillé 1 : 1	1/4 lit.
Eau	100 c.c.
Glycérine	50 c.c.

Cuire, etc. :

Blanc W	1/2 lit.
Résorcine alcool 1 : 1	100 c. c.

Vert W.

Thioflavine T	30 gr.
Bleu thionine GO	10 —
Amidon grillé 1 : 1	1/4 lit.
Eau	100 c. c.
Glycérine	50 —

Cuire, etc.:

Blanc W	1/2 lit.
Résorcine alcool 1 : 1	100 c.c.

Pour un bleu plus clair, substituer au bleu marine enlevage le bleu thionine GO.

Les réserves dont nous venons de donner la composition, permettent aussi la fabrication d'un article soubassé, dont on pourrait tirer de bons effets; il suffit de prendre pour le soubassement une réserve colorée avec des matières colorantes qui soient détruites par l'hydrosulfite, comme par exemple : fuchsine, bleu glacier, vert brillant, orangé au tannin R et GG, etc., et procéder comme suit : imprimer avec le premier rouleau le soubassement, avec le second et troisième un dessin, par exemple, à deux couleurs, l'un avec blanc W et l'autre avec une des réserves W. Comme type de recette pour soubassement avec matières colorantes basiques, nous donnons la suivante :

Orangé ST.

Orangé tannin R pâte	40 gr.
Eau chaude	60 c.c.
Acide acétique à 6°	100 —
Gomme 1 : 1	1/2 lit.
Blanc zinc 1 : 1 avec eau	1/4 —

Violet ST.

Fuchsine cristaux	300 gr.
Acide acétique à 6°	700 —
Eau	1 lit.
Gomme 1 : 1	5 —
Blanc zinc 1 : 1 avec eau	2 1/2 —

On peut, si l'on veut, employer aussi des colorants d'alizarine qui se laissent détruire par l'hydrosulfite, comme par exemple : jaune azo-alizarine, orange alizarine RI. Voilà un type de recette de ce genre :

Orange STC.

Orange alizarine RI	200 gr.
Eau	1/4 lit.
Glycérine	1/4 —
Adragante 100 gr. par litre	3 —

Cuire à 60°-70° C. et à froid, ajouter :

Acétate de chrome à 19°	1200 c. c.
Acétate de soude	2 kg.

Nous ajoutons que comme matières colorantes pour réserves sous noir d'aniline, dans l'article veloutine, on peut se servir avec des résultats excellents d'une série de matières

colorantes au chrome de la maison Durand, Huguenin et Cie, de Bâle, et précisément des suivantes : violet moderne, coréine ABN, phénocyanine R, bleu fonds extra R, orange azoalizarine Rl, rouge azoalizarine B, brun azoalizarine spécial pour impression, etc.

Le violet moderne seul donne de bons violets ; mélangé avec la phénocyanine, de bons bleus, et avec de l'extrait de grain de Perse, un gris neutre très joli. Voici quelques recettes relatives à l'emploi de ces colorants :

Violet WCR.

Violet moderne 40 %.....	40 gr.
Eau.....	160 c.c.
Glycérine.....	50 —
Blanc W.....	1/2 lit.
Adragante 50 gr. par litre.....	1/4 —
Acétate de chrome à 20°.....	100 c.c.

Jaune WCR.

Jaune moderne pâte.....	100 gr.
Eau.....	160 c.c.
Glycérine.....	50 —
Blanc W.....	1 2 lit.
Adragante 50 gr. par litre....	1/4 —
Acétate de chrome à 20°.....	100 c.c.

Gris WCR.

Violet moderne 40 %.....	20 gr.
Graines de Perse à 30°.....	30 —
Eau.....	150 c.c.
Glycérine.....	50 —
Blanc W.....	1/2 lit.
Adragante 50 gr. par litre.....	1/4 —
Acétate de chrome à 20°.....	100 c.c.

Pour le jaune moderne pâte, le rendement est plus fort si, outre l'acétate de chrome ou le mordant mixte d'acétate de chaux, lactate d'étain, sulfocyanure d'aluminium indiqué par la maison comme le plus adapté pour ce colorant, on remplace le blanc W par autant de blanc de zinc-adragante 1 : 1, un peu de résorcine-alcool 1 : 1 et de la formaldéhyde 40 %.

Le blanc W dont nous avons parlé dans toutes ces formules est le suivant :

Blanc W.

Hyraldite W.....	1 kg.
Adragante 50 l.....	1 lit.

Le blanc employé comme réserve sous le soubassement de violet ST est le suivant :

Blanc WS.

Blanc W.....	1/2 lit.
Acétate de soude.....	200 gr.
Bleu outremer empâté avec glycérine 1 : 1.....	50 —
Albumine œuf 1 : 1.....	60 —

En résumant ce que nous venons d'exposer, nous croyons pouvoir recommander chaudement la méthode en question, en vue de la facilité du travail, et surtout de la souplesse que les couleurs indiquées laissent au tissu, souplesse qui permet un grattage parfait et facile et donne au tissu un toucher excellent.

A PROPOS DE L'ENLEVAGE AU FER SUR GRENAT D'α-NAPHTYLAMINE

Par M. René KŒCHLIN.

Le rongeant au fer avec nitrite de MM. Baumann et Thesmar (1) est une très ingénieuse solution du problème de l'enlevage sur grenat d'α-naphtylamine. Il a rendu de grands services à tous ceux qui l'ont employé depuis son apparition, et les quelques observations qui vont suivre n'ont pour but que de faire ressortir quelques particularités de son fonctionnement.

L'addition, à l'hydrosulfite-formaldéhyde épaissi, de nitrite et d'un sel de fer, donne lieu à un dégagement gazeux, dû à la formation de nitrite de fer. Ce sel, très instable, se décompose spontanément, lorsqu'il est formé isolément, avec dégagement d'oxyde azotique. En présence d'un réducteur énergique comme l'hydrosulfite, c'est, non de l'oxyde azotique, mais de l'oxyde azoteux qui se dégage, comme on peut facilement s'en rendre compte en le recueillant sous une éprouvette.

Au bout d'un temps plus ou moins long, il ne reste plus, dans le rongeant de sel de fer à l'état de nitrite, et ce grenat n'est plus attaqué. Cependant la décomposition du nitrite est assez lente pour que, pratiquement, le rongeant puisse être conservé de 2 à 4 semaines, ce qui est en général suffisant.

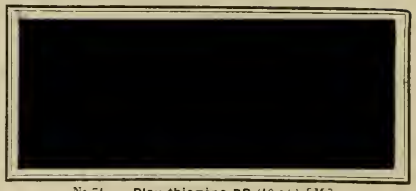
La présence de ricinate de soude, sans être indispensable dans le rongeant, paraît retarder le dégagement de N^2O, et améliore le blanc. Son action n'est pas simplement neutralisante. En effet on peut constater, surtout sur le tissu non mercerisé, qu'en imprimant le rongeant fer-nitrite sans ricinate sur fond grenat huilé, on a un blanc bien plus pur que sur non huilé. Sur tissu mercerisé, le grenat se ronge plus facilement et le ricinate est moins nécessaire.

Il peut y avoir économie, au lieu de mettre dans le rongeant, une forte proportion de citrate ferrique et de ricinate de soude, à préparer le tissu en huile pour rouge, et à n'ajouter au rongeant à l'hydrosulfite, qu'une petite proportion d'un sel ferreux, par exemple 5 gr. sulfate de fer, ou 10 à 20 gr. d'acétate ferreux par double décomposition, avec 10 gr. nitrite de soude. Un tel rongeant se conserve, en hiver, au moins 15 jours.

Afin d'avoir un rongeant plus stable, on peut séparer les éléments du nitrite de fer, en préparant le tissu avec l'un d'eux, nitrite de soude ou sel de fer. La préparation du tissu en nitrite,

(1) Voir *R. G. M. C.*, n° 111, p. 69; n° 112, p. 103 et 105; n° 113, p. 137.

N° 70. — **Cyanine thiogene G** (4-2,5 °/₀) [*M.*].



N° 71. — **Bleu thiogène RR** (10 °/₀) [*M.*].

N° 72. — **Bleu thiogène foncé BL** (10 °/₀) [*M.*].

N° 73. — **Bleu thiogène foncé BTL** (10 °/₀) [*M.*].

N° 74. — **Vert thiogène GL extra** (7,5 °/₀) [*M.*].

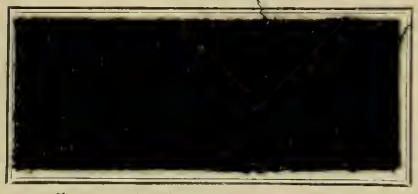
N° 75. — **Vert thiogène GG** (7,5 °/₀) [*M.*].

N° 76. — **Vert thiogène B** (7,5 °/₀) [*M.*].

N° 77. — **Vert thional** (8 °/₀) [*S.*].

N° 78. — **Brun pyrogène 4 R** (6 °/₀) [*I. C.*].

N° 79. — **Brun Domingue au chrome R** (3 °/₀) [*L.*].



N° 80. — **Noir acide au chrome G** (5 °/₀) [*I. C.*].

N° 81. — **Noir au chrome à l'acide 2 BHC** (5 °/₀) [*By.*].

avec ou sans huile, et l'impression du rongeant à l'hydrosulfite avec sel de fer ne donne qu'un enlevage très imparfait dans les parties fines de la gravure.

Le résultat est incomparablement meilleur en préparant le tissu en citrate ferrique neutralisé à raison de 10 c. c. et 50 gr. ricinate de soude par litre, et en imprimant le rongeant à l'hydrosulfite additionné seulement de 10 gr. nitrite de soude par litre. L'addition d'huile pour rouge à la préparation ferrique améliore considérablement le blanc, et est indispensable, surtout sur tissu non mercerisé, pour éviter qu'il ne reste des parties rosées de laque non détruite. On a alors un blanc parfaitement pur. Le ricinate agit sans aucun doute comme dissolvant et facilite l'attaque de l'azoïque par le réducteur. Son action paraît analogue à celle de l'acétine dans l'ancien azo rongeant de M. Schmid sur rouge para. MM. Binder et Eckert ont montré de même que l'action de la sétopaline, dans le rongeant à l'hydrosulfite de M. Wilhelm, ne s'exerçait complètement qu'en présence de glycérine ou de phénol.

NOUVELLES COULEURS

Bleus thiogène RR, Bleus thiogène foncé BL et BTL (*F. w. v. Meister, Lucius & Brüning*).

(*Éch. n° 71, 72 et 73.*)

Ces bleus se teignent sur bain de sulfure de sodium et se développent par simple oxydation. Ils sont recommandés pour la teinture grand teint du coton et du lin, et spécialement, vu leur solubilité, pour la teinture en appareils des rubans, cannettes, bobines et chaînes.

Voir, pour la marque B, *R. G. M. C.*, 1905, p. 298.

Les pièces se teignent aux jiggers, les lisières restent nettes et la nuance résiste parfaitement à l'apprêt ou encollage.

Filés. — Pour 100 kil., on prend :

	1er Bain.	2e Bain.
Colorant BL ou BTL.....	15 kil.	10 kil.
Sulfure de sodium.....	21 —	10 —
Soude calc.....	6 —	4 —
— caustique 40° B....	4 lit.	2 lit.
Sulfate de soude crist....	80 kil.	8 kil.

Faire bouillir le bain, arrêter la vapeur, entrer les filés, lever cinq fois, sans arrêter, pour tous les quarts d'heure. Après une heure on sort, tord modérément, vaporise une demi-heure avec assez d'air, puis une demi-heure sans vapeur, rince à 70° C., puis à froid.

Il est préférable de maintenir les écheveaux au-dessous du niveau du bain, et de les tordre rapidement et également, après teinture.

Bourre. — On teint en appareil ou dans des cuves en bois ou en fer, pas de cuivre. On donne un fort bouillon d'une demi-heure puis moins fort pendant une autre demi-heure, après quoi on sort le coton et l'abandonne en tas ou dans des paniers, pendant une nuit. On peut aussi opérer le développement en vaporisant une demi-heure avec accès d'air.

Pièces. — On les teint à la continue en cuves à roulettes avec un ou deux passages de 4 à 10 minutes et exprimant également au foulard ou au jigger ; on développe par vaporisage en entourant les pièces avec des doubliers imprégnés du bain de teinture, ou plus facilement en enroulant les pièces sur un rouleau creux dont la surface est perforée, et à l'intérieur duquel on fait arriver de la vapeur mélangée d'air. Voici une recette :

Bleu thiogène foncé BL ou BTL	10 k.
Sulfure de sodium crist.....	20 —
Soude calcinée.....	5 —
— caustique 40° B.....	2 lit.
Huile pour rouge turc	2 —
Sulfate de soude : 20 gr. par litre de bain.	

Brun Domingue au chrome R (*F. w. M. v. A. Leonhardt*).

(*Éch. n° 79.*)

On teint sur bain contenant 10 % sulfate de soude et 4 % acide acétique, on entre à 60° C., chauffe lentement au bouillon, puis fait bouillir une demi-heure. On ajoute alors 2 % acide sulfurique en plusieurs portions, fait bouillir une demi-heure encore et traite ensuite avec 2 % bichromate de potasse, une demi-heure au bouillon.

La solidité à la lumière, aux alcalis, au frottement, au décatissage et au carbonisage est satisfaisante, la solidité au lavage, aux acides, à la transpiration, au soufre et à l'eau est bonne.

Au foulon, la laine blanche n'est pas teintée, mais le colorant dégorge légèrement sur coton et soie.

Le brun Domingue au chrome R étant sensible à l'influence du cuivre, éviter celui-ci dans les appareils.

Cyanine thiogène G (*F. w. v. Meister, Lucius et Brüning*).

(*Éch. n° 70.*)

Son ton vif et verdâtre la fait recommander pour les nuances claires, devant résister au chlore, car la cyanine thiogène G résiste au dernier autant que l'indigo, propriété rare dans les colorants sulfurés. La nuance se laisse facilement ronger au chlorate.

Pour teindre les filés, le colorant 2 à 4 % dissous dans l'eau bouillante additionnée de sulfure de sodium, est versé dans le bain, monté avec 4 à 6 kil. sulfure, 3 kil. soude calcinée et 10 à 25 % sel marin.

La marchandise peut être maintenue en dessus ou en dessous du bain: après teinture on la tord et l'introduit dans le bain de rinçage bâton par bâton, on tord et active le rinçage. Il faut une certaine pratique pour obtenir des nuances bien unies.

Les pièces sont teintes au jigger ou au foulard; avec ce dernier, les nuances sont plus rougeâtres. Le bain renferme par litre :

50 gr. cyanine thiogène G.
100 — sulfure.
20 — soude calcinée.
25 — sulfate de soude.
10 — glycérine.
30 — dextrine.

Il faut bien essorer et rincer à fond, c'est essentiel pour avoir des teintes unies. Tout développement à l'air ou par vaporisage est inutile.

Vert thiogène B, 2G, Vert thiogène BL et GL extra (*F. w. v. Meister, Lucius et Brüning*).

(*Éch. n°s 74 à 76.*)

Les marques extra sont indiquées pour tons clairs, les autres pour foncés; ces derniers sont solides aux acides, aux alcalis, au foulon et au lavage. Les marques extra, plus solides que les autres à la lumière et au magasinage — le 2 G se ternit et le B bleuit — résistent moins bien aux acides. Toutes résistent mal au chlore.

La teinture s'effectue comme d'habitude en portant le bain à l'ébullition, arrêtant la vapeur, et teignant 1 heure à une température voisine du bouillon. On exprime encore et rince à fond.

Le traitement à un sel métallique est inutile. Toutefois, pour augmenter la résistance des marques extra à la lumière et au magasinage, on ajoute, au dernier bain de rinçage, de l'hyposulfite; on pourra aussi mettre ce sel dans l'apprêt du coton.

Vert Thional GG (*Sandoz*).

(*Éch. n° 77.*)

Ce produit se recommande par la vivacité de sa nuance et son excellente solidité. Les teintures sont solides au foulon, au lavage, au fer chaud et à l'acide. Un vaporisage prolongé ne change pas la nuance. L'unisson est bon.

Pour teindre, on dissout le colorant avec du sulfure de sodium, puis on l'ajoute au bain; pour 100 kil. de coton on prend :

8 k. vert thional GG.
3 — sulfure de sodium calc.
8 — soude calc.
50 — sel marin.

Le bain ne doit pas dépasser 1200-1500 litres d'eau.

On entre, avec le coton, à 70° C., puis on chauffe lentement jusqu'au bouillon et teint une heure à cette température, en maintenant le coton sous le bain. On essore sans laver, on expose une demi-heure à l'air, puis on rince et sèche. Le bain s'épuise bien.

Brun pyrogène G et 4R, Cachou pyrogène 2G et DG, Jaune pyrogène O et OR (*Société pour l'Industrie chimique*).

(*Éch. n°s 78, 86 et 87.*)

Les jaunes O et OR se font remarquer par une plus grande vivacité que les anciennes marques M et 3R; par contre la solidité à la lumière est médiocre. Un traitement aux sels métalliques augmente bien cette solidité, mais il ternit les nuances.

On teint 1 heure presque au bouillon, 90° C., sur bain renfermant par litre : 5 gr. carbonate de soude et 20 à 40 gr. sulfate de soude; le colorant étant dissous dans 2 fois et demie son poids de sulfure.

Les bruns et cachous se teignent aux jiggers, en bain continu renfermant :

10 % sulfure de sodium cristallisé.
1 — soude calcinée.
1 — huile pour rouge turc.
5 — sulfate de soude calciné.

Après une heure à 90° C., on exprime à fond, rince et sèche.

On emploie 6 % de colorant.

Noir acide au chrome G (*Société Industrie chimique*).

(*Éch. n° 80.*)

Voir *R. G. M. C.*, n° 112, 1er avril 1906, p. 108.

Noir au chrome a l'acide 2BHC (*F. f. v. F. Bayer*).

(*Éch. n° 81.*)

Voir *R. G. M. C.*, 1901, p. 263, Noir au chrome a l'acide B et G.

On teint sur bain de sulfate de soude (10 %) et d'acide acétique (3 %). Pendant la teinture, on ajoute, en plusieurs fois, 2,5 % d'acide sulfurique; finalement, on chrome dans le bain avec 1,5 % de bichromate de potasse. L'échantillon n° 81 a été teint avec 5 % de colorant.

Noirs Benzyle a l'acide B 2B, R et T. — Noir uni T et 3BL (*Société Industrie chimique*).

(*Éch. n°s 90 et 91.*)

(Voir *R. G. M. C.*, 1903, p. 168, Noirs benzyle B et 4B.)

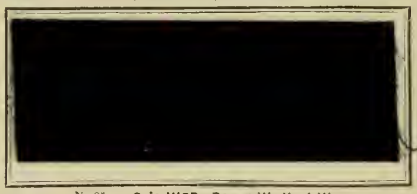
Les noirs benzyle à l'acide sont destinés, en premier lieu, à la teinture de la laine en pièces; sur bain fortement acide, ils peuvent aussi être employés pour la teinture des filés et donnent même un beau noir, sur crin de cheval.

Comme ils teignent la laine et la soie avec la même intensité, ils conviennent à l'impression ou à la teinture des tissus laine et soie. Les noirs benzyle réservent complètement les fils de coton, et, par suite, de soie artificielle, et aussi de ramie. Ils sont solides au frottement et au fer

N° 82. — **Blanc WS ; Vert W ; Violet ST.**

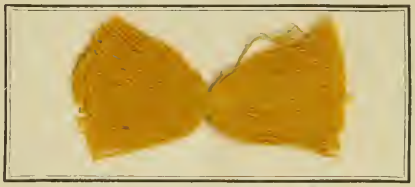
N° 83. — **Jaune W ; Cachou W ; Bleu W ; Bleu thionine GO**

N° 84. — **Blanc ordinaire à l'acétate de soude ; Gris WCR ; Violet WCR.**



N° 85. — **Gris WCR ; Rouge W ; Vert W.**

N° 86. — **Jaune pyrogène O** (10-6,7 [illegible]) [*I. C.*].



N° 87. — **Jaune pyrogene OR** (10-6,7 %) [*I. C.*].

N° 88. — **Brun pégu G** (0,4 [illegible]) [*I. C.*].

N° 89. — **Brun noir katiguène BW** (8 %) [*By.*].

N° 90. — **Noir uni T** (6 %) [*I. C.*].

N° 91. — **Noir uni 3 BL** (6 %) [*I. C.*].

N° 92. — **Noir au chrome T** (5 %) [*M.*].

N° 93. — **Noir au chrome B** (5 %) [*M.*].

chaud et résistent convenablement au lavage. Le carbonisage, la sueur, le décatissage, la boue et la lumière ont très peu d'action sur eux.

On teint, en entrant à 60° C., dans un bain renfermant 4 à 5 % acide sulfurique et 10 à 15 % sulfate de soude. On monte à l'ébullition que l'on maintient 1 h. à 1 h. 1/2. Pour la teinture des tissus avec des effets de fils de coton, remplacer l'acide sulfurique par 3 à 5 % acide formique.

La teinture peut s'effectuer, sans inconvénient, dans des récipients en fer ou en cuivre.

Voici une formule d'impression :

80 gr. colorant.
270 c.c. d'eau
20 — glycérine.
500 gr. épaississant. { 1000 gr. adragante 65/1000. / 100 — amidon grillé. / 50 — huile d'olive. / 50 — ess. de térébenthine. }
120 c.c. tartrate d'ammoniaque.

Imprimer sur laine et soie, vaporiser une demi-heure humide, laver.

Les noirs unis T et 3BL se teignent comme les noirs benzyle.

Brun noir Katiguène BW (*F. f. v. F. Bayer*).
(*Éch. n° 89.*)

Voir *R. G. M. C.*, n° 113, 1er mai 1906.

Noir au chrome B et T brev. (*F. w. v. Meister, Lucius et Brüning*).
(*Éch. n°s 92 et 93.*)

Ces noirs sont particulièrement recommandés pour la teinture des déchets de laine, chiffons et laines régénérés, à cause de leur propriété de ne pas être influencés par les tannins et sels métalliques que contiennent toujours, en quantité plus ou moins grande, les susdites matières.

La marque B a en outre l'avantage, par sa nuance vive et corsée, de fournir un noir neutre, même si la matière à teindre, comme c'est souvent le cas, possède une couleur brunâtre. Ceci évite l'addition d'une autre couleur pour nuancer.

La marque T s'emploiera plus particulièrement pour teindre les matières à fond plus clair.

Comme qualités, ces noirs au chrome sont supérieurs au noir campêche, quant à la solidité au frottement et à la lumière. Le foulon ne change pas la nuance, et le noir ne dégorge nullement sur le blanc, coton ou laine.

La teinture s'effectue, au bouillon, pendant 3/4 d'heure à 1 heure, sur bain modérément acide. La nuance est ensuite développée en ajoutant dans le bain :

2 % bichromate.
3 — sulfate de cuivre.

du poids de la marchandise et fait bouillir 1/2 heure. On essore et rince.

Les échantillons n°s 92 et 93 ont été teints, l'un et l'autre, avec 5 % de colorant sur laine.

Noir thiophénol 2B, BF, 2BG, D, G, NG, 2R, 5R, T, T2R, T5R, LRL, tous extra (*Société Industrie chimique*).

Ces nombreuses marques de noirs soufrés dérivent d'un seul noir nuancé avec un colorant bleu, ils sont voisins des précédents noirs thiophénol (voir *R. G. M. C.* 1903, p. 298).

Brun pegu G (*F. w. M. v. A. Leonhardt*).
(*Éch. n° 88.*)

Ce colorant est recommandé pour les cotonnades et coutils pour matelas. Sa nuance, sa solidité au lavage et à la lumière le rendent particulièrement propre à cet usage.

En mélange avec l'orange mikado GO et le jaune direct solide BN, il permet d'obtenir tout une gamme de gris lin et de lin beige.

La teinture s'effectue très simplement en une heure, au bouillon, sur bain renfermant 15 % de sulfate de soude (sel de Glauber).

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 4 avril 1906.*

La séance est ouverte à 5 heures 3/4.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Félix Binder, Léon Bloch, Alph. Brandt, Jos. Dépierre, Cam. Favre, Georges Forel, Henri Grosheintz, G. Jæglé, Aug. Thierry-Mieg, Henri Schmid, Ch. Vaucher, Ch. Weiss, Georges Wyss, Ferd. Oswald; total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté, après la rectification mentionnée ci-après :

Rectification au procès-verbal de la séance du Comité de chimie du 7 mars 1906, faite par M. Félix Binder. — Il s'est glissé, à la suite d'un malentendu, une erreur dans la question de l'emploi de la farine comme épaississant pour les enlevages à l'hydrosulfite.

Je n'ai pas mis les propriétés de la farine en parallèle avec celles de la cétopaline, pour améliorer le rongeant. Je n'ai pas dit non plus qu'une couleur à la farine était susceptible de ronger le bordeaux, alors qu'une couleur épaissie différemment ne le ferait pas.

Mon observation se réduit à ceci : J'ai remarqué, il y a un an, qu'en épaississant l'hydrosulfite *N F* à la farine, les enlevages sur *rouge para* devenaient plus purs et se faisaient avec plus de facilité qu'avec les autres épaississants usuels (amidon, adragante, british gum, etc.) ; j'ai pu, grâce à la farine, réduire la dose d'hydrosulfite *N F* et la diminuer dans certains cas de 30 à 40 % de ce qu'elle était précédemment.

1. *Réserve d'effets de laine blanche.* Plis cachetés Wengraf, n°s 1445 et 1519. — M. L. Bloch lit son rapport sur ces plis cachetés. Conformément à ses conclusions, le comité vote l'impression du rapport au Bulletin et le dépôt des plis aux archives.

2. *Violet moderne et bleu 1900. Nouveau mode de fixation.* Plis cachetés Cam. Favre nos 1406 et 1442, des 27 juillet 1903 et 15 janvier 1904. — M. O. Alliston, rapporteur de ces plis, propose au comité la publication du pli du 27 juillet 1903 et de son rapport, et le dépôt du pli du 15 janvier 1904 aux archives de la Société.

3 et 4. *Gros bleu enlevage sur rouge turc au moyen du bleu 1900.* — Un procédé d'enlevage du bleu 1900 au tannin avec addition d'acide citrique sur mordant d'alumine à teindre, se trouve dans le pli cacheté de M. Cam. Favre, du 27 juillet 1903, et a fait l'objet d'une mention dans le rapport précédent.

5 et 6. *Gros bleu enlevage sur rouge de paranitraniline* au moyen du bleu 1900 (Durand et Huguenin). Pli cacheté de M. Camille Favre, du 15 janvier 1904. — Ce sujet se trouve traité dans le rapport de M. O. Alliston, qui se trouve ci-dessus, au paragraphe 3.

7. *Blanchiment continu des tissus de coton au large.* Concours au prix n° 43. — Il n'est pas possible de juger de la valeur de l'idée de l'auteur sans savoir si la pratique l'a consacrée : le comité prie la Présidence de bien vouloir ouvrir confidentiellement le pli contenant son adresse, pour permettre au secrétaire de se mettre en correspondance avec lui.

8. *L'Ami des teinturiers* demande l'échange. — Le comité émet un avis favorable et demande à la Société industrielle de faire adresser au rédacteur en chef de ce journal les procès-verbaux du Comité de chimie.

9. *Revision du programme des prix.*

Prix 24. — Le secrétaire propose pour le prix n° 24 la rédaction suivante :

« Médaille d'argent pour un jaune franc se fixant sur coton dans les conditions de l'alizarine, donnant avec l'alumine une laque solide au savon et à la lumière et permettant d'obtenir, par mélange avec l'alizarine et la nitroalizarine, une gamme de couleurs vives allant du rouge au jaune en passant par toute la gamme de l'orangé. » — Adopté.

Le prix n° 51 est supprimé; les autres prix sont maintenus sans changement.

10. A la suite du rapport de MM. Bloch et Schmid sur l'ouvrage de M. Theis, le comité demande à la Société industrielle de décerner à l'auteur une médaille d'argent pour l'ensemble des trois traités qu'il a publiés :

Die Breitbleiche baumwollener Gewebe,
Die Strangbleiche baumwollener Gewebe,
Khaki auf Baumwolle und anderen Textilstoffen.

11. *Tableau des matières colorantes artificielles,* 3me supplément. — M. le Dr Lehne a fait hommage à la Société du 3me fascicule de cet important ouvrage, et le comité lui en exprime sa reconnaissance.

La séance est levée à 6 heures 3/4.

ROUEN. — *Séance du 9 mars 1906.*

La séance est ouverte à 5 heures 1/4.

Sont présents : MM. Jean Reber, président; Emile Blondel, Le Roy, Robert Blondel, Demarteau, Dutoit, Gascard, Houzeau, Kœchlin, Masure, Michel, Ch. Reber, Rouen.

Absent et excusé : M. Gasly.

M. le Président donne lecture d'une lettre de MM. Dunod et Pinat, éditeurs, au sujet d'un volume qu'ils offrent à la Société. L'examen de cet ouvrage, dû à M. Beltzer et intitulé *La grande industrie tinctoriale*, est confié à MM. Émile Blondel, Le Roy et Rouen.

Sur la demande de M. O. Piequet, M. Gascard veut bien se charger de l'examen des comptes rendus du 1er Congrès international d'agronomie coloniale.

M. Houzeau donne ensuite lecture d'une lettre personnelle que lui adresse M. Dupont, de Paris, lettre relative au VIe Congrès de chimie appliquée qui siégera à Rome en avril prochain, lui demandant de vouloir bien constituer un comité régional appelé à prendre part par ses travaux et la présence de l'un ou plusieurs de ses membres à cette manifestation scientifique.

Le Comité, avant de prendre une décision qu'il prévoit favorable, charge M. Le Roy de se procurer de plus amples renseignements.

La parole est à M. Piequet sur une note sur la noix d'arec, le bétel et le cachou. Le bétel et l'arec, substances végétales cultivées en Extrême-Orient et essentiellement distinctes, sont très souvent confondus, la noix d'arec et la feuille de bétel entrant toutes deux dans la constitution des « chiques de bétel » si appréciées des indigènes pour le parfum agréable qu'elles communiquent à la bouche. Elles sont en outre douées d'un remarquable pouvoir masticatoire. L'usage de ces chiques provoque le noircissement des dents et une salivation rouge, ce dernier phénomène ayant été cause de plusieurs erreurs médicales.

La noix d'arec se compose d'une amande enveloppée d'une coque ovoïde verte. Des essais faits au point de vue tinctorial par M. Piequet ont donné les résultats suivants :

La décoction de la coque ne communique au coton aucune coloration, celle de l'amande par contre teint en gris brunâtre rappelant la teinte du cachou commercial.

Malgré ces propriétés, le prix et le rendement de la noix d'arec l'excluent de toute application industrielle.

Des remerciements sont adressés à M. Piequet pour sa très intéressante communication dont lecture sera donnée en séance générale. Sur la proposition du Comité, il en sera fait un tirage à part de 50 exemplaires.

M. J. Depierre ayant obtenu le grand prix Schœffer de la Société Industrielle de Mulhouse, le Comité propose de lui adresser ses sincères félicitations, ce qui est décidé à l'unanimité.

Suit une très intéressante communication de M. Michel.

A propos de la lettre datée du 12/25 janvier 1906, adressée de Russie, par M. Bulard, à la Société Industrielle de Rouen, M. Michel rappelle, qu'à la suite du travail entrepris par M. Prud'homme pour donner une explication chimique au rôle de l'acide oxalique dans les bains acides destinés à ronger les pièces teintes en indigo, M. Bulard a donné une formule de rongeant renfermant de l'oxalate de chaux qui, d'après des essais faits en Russie, permettrait d'effectuer l'enlevage du bleu dans des conditions plus avantageuses que par l'ancien procédé de Camille Kœchlin, en supprimant totalement ou presque complètement l'acide oxalique dans le bain rongeant.

Les chimistes, cependant, ne paraissent pas d'accord sur la meilleure formule. Un travail suivi, en grand, pourra seul donner, par l'observation, la bonne manière d'opérer. Aussi M. Bulard appelle-t-il l'attention du Comité de chimie sur sa méthode et sur les discussions qu'elle a déjà soulevées.

M. Michel a répété les essais que M. Bulard a publiés dans la *Revue des matières colorantes* de septembre 1904 et les soumet au Comité. En ce qui concerne la dégradation du fond observée par M. Bulard dans les bains renfermant de l'acide oxalique, il démontre à l'aide d'échantillons qu'elle ne se produit que lorsque le rongeant renferme du bichromate en excès ; il estime toutefois qu'il doit être plus facile d'éviter ce défaut de fabrication en se servant du rongeant renfermant l'oxalate et du bain d'acide sulfurique seul, à cause de la meilleure localisation de l'action rongeante.

M. René Kœchlin dit aussi que cette dégradation n'existera pas si l'acide oxalique, pour la marche du procédé ordinaire, est bien dosé dans le bain acide.

M. Charles Reber montre un échantillon provenant de production en grand par le procédé à la cuve à acide sulfurique seul, mais avec un rongeant contenant de l'oxalate de potasse, il a été obligé d'abandonner cette fabrication, le bleu du fond perdant de son intensité après une certaine quantité de pièces passées dans le bain acide. Il se propose de reprendre ses essais en se servant cette fois-ci d'oxalate de chaux.

Des essais doivent être continués pour l'examen des autres points signalés dans la lettre de M. Bulard.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

Séance du 15 mars 1906.

La séance est ouverte à 5 heures 1/4, par M. Reber père, président.

Membres présents : MM. Emile Blondel, Ch. Reber, Rouen, Robert Blondel, O. Piequet, Calligé, Demarteau, A. Le Roy et G. Masure.

Absents et excusés : MM. P. Cerff, Balanche et Gasly.

M. Le Roy rappelle au Comité qu'un congrès de chimie appliquée aura lieu à Rome du 26 avril au 3 mai 1906. Le Comité décide de demander à la Société de bien vouloir adhérer à ce congrès. La cotisation est de 20 francs.

Le Comité propose qu'un tableau d'honneur portant les noms des bienfaiteurs de la Société soit apposé dans la salle des séances.

Le Comité demande l'impression rapide du travail de M. Piequet sur la noix d'arec, le bétel et le cachou.

Le Comité demande à M. Piequet de bien vouloir terminer la lecture de sa traduction de l'ouvrage de M. Nœlting sur le noir d'aniline ; M. Piequet en reprendra la lecture à la prochaine séance.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

SAVONS (Analyse des), par M. **W. FABRION** (*Zeits. angew. chem.*, 1906, p. 385).

Dosage de l'eau. — Dans un creuset en platine ouvert, on met 2 à 4 grammes de savon, correspondant à environ 2 grammes de corps gras, avec au moins trois fois autant d'oléine (acide oléique du commerce). L'oléine est chauffée au préalable quelque temps à 120° et conservée dans un flacon bien bouché. Le creuset est chauffé avec précaution sur une petite flamme de gaz, jusqu'à ce que l'eau ait été éliminée, et que le savon anhydre soit dissous nettement dans l'oléine. Si l'on chauffe trop, les résultats sont trop élevés : mais dans ce cas on est prévenu par l'odeur de brûlé désagréable que donne le mélange. Si l'on n'a pas assez chauffé, au contraire, l'oléine n'est pas absolument claire.

Comme l'extérieur du savon est plus pauvre en eau que l'intérieur, il faut prélever des échantillons en diverses places, à l'intérieur. Le procédé donne des résultats exacts à 1 2 °/₀ près, et demande 1/4 d'heure.

Dosage des corps gras. — On dissout dans l'eau chaude 2 à 4 grammes de savon (environ 50 c. c. d'eau), filtre la dissolution, après refroidissement y verse 10 c. c. d'acide chlorhydrique normal. On agite 2 fois avec 15 c. c. d'éther de pétrole, en laissant après la première fois reposer une nuit : la seconde opération modifie peu les résultats et on peut la négliger, si l'on emploie de l'éther au lieu d'éther de pétrole. Le liquide extracteur est mis dans une capsule de porcelaine non émaillée à l'extérieur, de 80 c. c. environ de capacité, et évaporé doucement au bain-marie ; le résidu, qui renferme des traces d'eau, est traité par quelques gouttes d'alcool et mis sur un bain-marie bouillant, jusqu'à ce que le poids soit invariable, ce qui nécessite généralement 2 heures.

Dosage de l'alcali total. — Une solution de savon, faite comme précédemment, et additionnée d'acide chlorhydrique, est titrée en présence de phtaléine, par la soude ou la potasse normale. Le nombre de centim. cubes employés, retranché de 10, donne la quantité d'alcali contenue dans le savon.

Dosage de l'alcali libre. — On recommande généralement de dissoudre le savon dans l'alcool absolu. Mais son emploi, principalement avec les savons de graines, présente des inconvénients, car il se produit des décompositions, qui rendent la filtration difficile. Si le savon à essayer ne renferme ni carbonate de soude, ni borax, ni silicate, on a avantage à employer de l'alcool à 50 °/₀, qui dissout facilement les savons sans les dissocier. On dissout 2 à 4 gr. de savon dans 50 c. c. d'alcool à 55-60 °/₀, filtre, et ajoute de la phénolphtaléine. S'il se produit une coloration rouge, il y a de l'alcali libre, qu'on titre avec une solution d'acide chlorhydrique N/10. Si la solution est incolore, on titre avec la soude N/10 : si les premières gouttes font apparaître une coloration rouge, on peut considérer le savon comme neutre ; dans le cas contraire le savon est acide.

Dosage de l'alcali combiné. — Il s'obtient par différence entre l'alcali total et l'alcali libre. Comme le savon se forme, en partant de l'acide gras et de l'alcali, avec élimination d'eau, celle-ci est à déduire. En général, on compte la moitié de l'eau pour l'acide gras et la moitié pour l'alcali, c'est-à-dire qu'on considère le premier comme un anhydride et le second comme Na^2O ou K^2O. Pour les acides gras, la quantité d'eau à retrancher varie avec le poids moléculaire moyen. Ordinairement, on compte 3,25 °/₀, ce qui correspond au poids moléculaire moyen 277 des acides palmitique, stéarique et oléique. L'auteur considère comme plus correct de prendre les acides

gras tels quels et de faire la réduction totale de l'eau sur l'alcali.

La correction ancienne repose sur la théorie dualistique, qui explique la formation des sels par l'addition de l'oxyde métallique à l'acide anhydre : pour l'acide oléique, par exemple, on aura :

$$(C^{18}H^{33}O)^2O + Na^2O = 2.C^{18}H^{33}O^2Na$$
$$546 \quad + \quad 62 \quad = 2 \times 304$$

Le nouveau calcul procède de la théorie des substitutions : l'oléate de sodium se produit par remplacement, dans l'acide oléique, d'un hydrogène par un atome de sodium :

$$C^{18}H^{34}O^2 - H + Na = C^{18}H^{33}O^2Na$$
$$282 \quad - 1 + 23 = \quad 304$$

Evaluation du poids moléculaire moyen des acides gras. — On dissout, dans 25 c. c. d'alcool, les corps gras, isolés comme on l'a indiqué au « dosage des corps gras » et on neutralise exactement à la soude normale. Une simple division donnera le nombre cherché, à condition qu'il n'y ait pas de grandes quantités de corps gras non saponifiables (ou non saponifiés) et de corps gras neutres. Pour isoler ces corps gras on étend d'eau la solution alcoolique neutre, jusqu'à ce qu'elle ne renferme plus que de l'alcool à 50 %, et l'on agite 3 fois avec de l'éther de pétrole, qui ne dissout que les corps non saponifiés. On peut aussi isoler les acides gras purs en chassant l'alcool et en agitant, la solution aqueuse des savons, avec de l'acide chlorhydrique et de l'éther de pétrole.

Si l'on veut enfin déterminer le *point de fusion* et *l'indice d'iode* des acides gras, on emploie le reste pour la détermination du poids moléculaire. Comme contrôle, on peut employer la solution neutre des savons, telle qu'elle résulte du dosage de l'alcali libre.

Exemple d'un savon d'huile d'olive :

Eau...	19,70 %
Acides gras.....	72,40
Alcali total.....	5,73
	97,83
Alcali pour neutraliser les ac. gras.	5,55 %
Poids moléculaire moyen.....	286,7
Indice d'iode.....	80,5

Exemple d'un savon de toilette :

Poids moléculaire moyen.....	261,4
Indice d'iode.....	45,8
Point de fusion.....	36°

Ce savon doit provenir d'un mélange d'huiles de coco et de palme.

Exemple d'un savon gras :

Poids moléculaire moyen.....	286,5
Indice d'iode.....	131,0

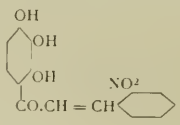
Il est probable que le savon provient, en grande partie, de l'emploi d'huile de lin.

R.

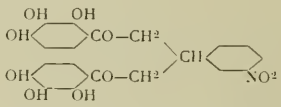
MATIÈRES COLORANTES

GALLACÉTOPHÉNONE (Produits de condensation de la), par MM. **H. RUPE** et **L. VEIT** (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 101).

La gallacétophénone ou trioxyacétophénone est le jaune d'alizarine C de la B. A. S. F. Les auteurs ont eu pour but de voir comment ce colorant serait modifié par l'introduction de nouveaux chromophores, et ont étudié spécialement ses produits de condensation avec les nitro-benzaldéhydes. Le dérivé *ortho* donne l'*o.*-nitrobenzylidène-gallacétophénone :



Les dérivés *méta* et *para*, suivant les conditions d'expérience, donnent les composés correspondants de ce même type, ou bien les nitrobenzal-digallacétophénones, de la forme :



Kostanecki et Blumstein avaient déjà obtenu la benzal-digallacétophénone et observé que ce corps ne teint le coton mordancé en alumine que faiblement. Comme les nouveaux dérivés nitrés de la gallacétophénone teignent mieux que cette dernière, quantitativement et qualitativement, les auteurs concluent que la double liaison du carbone, qui agit d'ordinaire comme un puissant chromophore, n'a que peu d'action au cas particulier, et que la présence des groupes nitro est nécessaire.

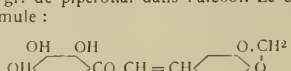
o.-*Nitrobenzylidène-gallacétophénone.* — On la prépare en dissolvant dans 20 c. c. d'alcool, 10 gr. de jaune d'alizarine C et 10 gr. d'o.-nitro-benzaldéhyde et en faisant passer dans la dissolution refroidie un courant de gaz chlorhydrique sec. Le corps purifié et cristallisé teint, sur coton, le fer en olive foncé, l'alumine et le chrome en orange nourri ; la laine mordancée au chrome se teint en olive terne.

m.-*Nitrobenzylidène-gallacétophénone.* — La condensation avec la *m.*-benzaldéhyde se fait mieux si l'on part de la triacétylgallacétophénone : les groupes acétyles sont éliminés par le gaz chlorhydrique. Sur coton, l'alumine se teint en jaune, le fer en noir, le chrome en orange terne : la laine chromée donne un olive terne.

p.-*Nitrobenzylidène-gallacétophénone.* — Elle se prépare avec la triacétylgallacétophénone et la *p.*-nitrobenzaldéhyde. Sur coton, l'alumine donne un jaune, le fer un noir, le chrome un vert jaunâtre : la laine chromée se teint en olive.

p.-*Nitrobenzal-digallacétophénone.* — Elle se prépare comme le corps précédent, mais au lieu de laisser reposer le mélange pendant deux jours, on le met au bout de deux heures dans une soucoupe, pour activer l'évaporation de l'alcool et la cristallisation du produit. Sur coton, l'alumine donne un jaune, le fer un noir, le chrome un jaune : la laine chromée se teint en jaune.

Méthylène **3.-4.** — *Dioxybenzylidène-gallacétophénone.* — On sature de gaz chlorhydrique, une dissolution de 20 gr. de triacétyle-gallacétophénone et de 10 gr. de pipéronal dans l'alcool. Le corps a pour formule :



C'est un colorant puissant. Sur coton, l'alumine se teint en orange vif, le fer en noir (ou en rouge brun?), le chrome en orange; la laine chromée en orange brunâtre (ou en brun jaune?).

Les nuances données dans le texte pour les teintures sur mordants ne concordent qu'approximativement avec celles qu'indique un tableau, dressé par les auteurs à la fin de leur travail.

R.

BLANCHIMENT

BLANCHIMENT (Procédés de) par le peroxyde de sodium et autres peroxydes. (*Revue du blanchiment et de l'apprêt*, oct. 1905.)

La fabrication des peroxydes des métaux alcalins, en partant du métal obtenu au four électrique, prend depuis quelques années une extension toujours grandissante. Comme ces peroxydes sont des oxydants énergiques, on a cherché à les employer comme agents de blanchiment, et les résultats obtenus actuellement dans l'industrie ont montré qu'on était engagé dans une bonne voie. Nous croyons que c'est en partie à M. Gagedoix, blanchisseur à Don, près de Lille, que revient l'honneur d'avoir été l'un des premiers à trouver la marche à suivre pour l'application pratique du peroxyde de sodium dans le blanchiment des tissus de lin. Nous avons donné un résumé de son brevet français n° 306276 du 15 novembre 1901 dans nos *Notes sur le blanchiment* (2). Le procédé de M. Gagedoix est appliqué en vue de supprimer l'exposition sur pré qui prend beaucoup de temps et de main-d'œuvre, surtout en hiver.

L'action oxydante du peroxyde de sodium est différente de celle du chlore. Les blanchisseurs savent qu'au début des opérations il ne faut pas mettre les tissus au chlore, sous peine de ne pas leur conserver la solidité nécessaire pour leur faire subir toute la série des opérations qui doivent les amener à un blanc parfait. En outre, des chlores donnés trop tôt, c'est-à-dire avant des lessivages insuffisants, empêchent qu'on arrive à un blanc très avancé. Au contraire, l'exposition sur le pré, intercalée entre les premières lessives, modifie l'état des matières gommeuses et résineuses et les rend plus facilement solubles dans les lessives. L'oxydation produite par le peroxyde de sodium paraît avoir une action analogue à celle des agents atmosphériques pendant l'exposition sur le pré.

Le peroxyde de sodium convient également pour le blanchiment des textiles d'origine animale (laine et soie) pour lesquels le chlore ne peut être employé comme agent de blanchiment.

En raison de l'intérêt que présentent les méthodes de blanchiment avec les peroxydes, nous avons fait un choix parmi les brevets traitant de leurs modes d'application et nous donnons ci-après la description partielle ou totale de ces brevets.

Préparation des hydrates de bioxyde de sodium et blanchiment de la laine (Patente anglaise 9461-1900 : François Jaubert, de Paris). — En exposant le bioxyde de sodium à l'action de vapeurs aqueuses à la température ordinaire ou à une température pas trop élevée, il se forme un hydrate de bioxyde de sodium sans perte d'oxygène ou tout au moins avec une perte d'oxygène moindre qu'avec le procédé d'hydratation ordinaire qui consiste à mettre le bioxyde de sodium en présence de l'eau à la température ordinaire ou en la maintenant à 0° C.

L'avantage du procédé est de fournir du bioxyde hydraté à l'état solide, sans qu'il soit à un moment quelconque à l'état de dissolution.

Manière d'opérer. — Dans un espace fermé, de préférence à la température de 15° C., le bioxyde de sodium, étendu en couche mince (environ 1 centimètres d'épaisseur) sur des plaques de verre ou de porcelaine, est maintenu humide (complètement saturé ou non de vapeurs aqueuses).

Il est avantageux de remuer de temps en temps jusqu'à l'obtention du degré d'hydration voulu; on s'en rend compte en pesant le produit et en le titrant.

Le degré d'hydratation qui semble préférable est de 8 équivalents d'eau ou plus pour un équivalent de bioxyde de sodium; toutefois on peut arrêter l'hydratation en dessous de cette limite pour avoir des hydrates intermédiaires.

Exemple. — On dispose une quantité donnée et préalablement pesée de bioxyde de sodium en couche mince sur une plaque inattaquable (glace ou porcelaine). Cette plaque peut avoir, par exemple, la forme d'une grande cuvette pour la photographie, et ensuite on introduit ce récipient chargé dans une chambre humide et fermée. On peut aussi faire le chargement dans la chambre elle-même.

Lorsque l'hydrate solide formé a atteint environ trois fois le poids du bioxyde anhydre, l'opération est terminée et le produit est receuilli.

L'hydrate de bioxyde de sodium ainsi obtenu a une formule correspondant à $Na^2O^2{,}9H^2O$. Il se présente sous la forme d'une masse blanche ressemblant à de la neige.

Les hydrates de bioxyde de sodium peuvent avantageusement remplacer pour le blanchiment, soit l'eau oxygénée, le bioxyde de sodium anhydre ou autres bioxydes métalliques.

Exemple pour le blanchiment de la laine. — Le bain est préféré de la manière suivante :

100 lit. d'eau.
2 220 gr. de bioxyde de sodium hydraté.
1 070 — d'acide sulfurique concentré du commerce.

La laine à blanchir, préalablement débarrassée des matières grasses par le blanchissage, est mise dans ce bain pendant quelques heures en l'agitant constamment, et la température du bain est d'environ 50° C. et plus. La laine est ensuite lavée et le blanchiment est terminé.

Blanchiment de la soie (Patente anglaise 28115-1897 : Spindler et Gohring, de Spindlersfeld, près Berlin). — On obtient de nouveaux effets techniques en traitant la soie ou la soie sauvage (Tussah, etc.), les déchets de soie (chape, bourette, etc.), avec des bains blanchissants qui enlèvent les matières colorantes analogues à la chlorophylle de la soie pure ou les autres matières colorantes, tandis que la séricine et la fibroïne ou la fibroïne seule sont laissées intactes, ces matières étant celles qu'il faut conserver pour laisser à la soie ses qualités.

Les solutions aqueuses des peroxydes du commerce sont mélangées à l'état acide, neutre ou alcalin, avec autant de parties qu'il en faut d'alcool ou autre produit ayant les mêmes propriétés, aldéhyde, acétone et autres, pour que la séricine de la soie ne soit pas dissoute. Une bonne proportion consiste à employer 40 parties d'alcool pour 40 parties d'eau oxygénée à 3 %. Cette proportion peut varier avec la qualité des matières à traiter. On peut remplacer l'alcool par de l'acétone, l'aldéhyde et autres produits

du même genre. Le bain avec les matières à blanchir est chauffé dans un autoclave ou dans une cuve ouverte. La durée et la température du bain dépendent de la qualité des matières.

La soie peut être ainsi traitée avant ou après le dévidage, à l'état de fil ou de tissu.

En appliquant ce procédé de blanchiment à la soie écrue colorée, on obtient un produit qui remplace complètement la soie de nature blanche, tandis que la valeur de la soie de nature jaune est particulièrement augmentée.

Au point de vue du blanchiment et de la qualité, en pratique il est particulièrement avantageux de faire subir ce traitement à la soie écrue ou demi-cuite et ensuite de terminer la cuisson ou débouillissage pour enlever les gommes. Lorsque la soie a été en partie débouillie et qu'on lui fait subir le traitement indiqué, on obtient avec les diverses espèces de soie un résultat supérieur à celui obtenu par les procédés ordinaires et sans que le débouillissage occasionne une plus grande perte de poids.

La soie débouillie peut être soumise à ce procédé de blanchiment qui lui donne un plus beau blanc, et conserve mieux sa qualité parce que la fibroïne reste intacte et surtout la fibre n'est pas durcie.

Blanchiment des poils de chameau et de chèvre à l'eau oxygénée (Patente anglaise 29533-1897 : Albert Lorthios). — Le procédé est applicable au blanchiment des poils de chameau et de chèvre et permet de les teindre dans les nuances les plus délicates en leur donnant l'apparence et les qualités de la soie Tussah. Jusqu'à présent on n'était pas arrivé à teindre les poils de chameau et de chèvre en nuances brillantes et claires.

Dans ce but on soumet les poils à un traitement à l'eau oxygénée à un état quelconque de leurs manutentions, à l'état de poils, de fils ou de tissus.

On commence par un bon lavage pour enlever toutes les impuretés. Alors on les plonge dans l'eau oxygénée pendant le temps voulu, jusqu'à ce qu'on ait obtenu le blanc désiré.

La solution est faite à raison de 10 parties d'eau oxygénée et 90 parties d'eau. La durée du bain est d'environ quatre heures à la température de 35° C.

On lave avant le séchage ou bien on sèche sans laver.

Nettoyage et blanchiment des laines. (Extrait du brevet français 329928 : Regrafle et Poujol.) — L'objet est un nouveau procédé pour le nettoyage et le blanchiment des laines dans lequel on obtient du peroxyde de sodium comme agent spécial de blanchiment et, le cas échéant, comme agent de dégraissage.

Ce procédé peut varier dans une certaine mesure suivant qu'il s'agisse de traiter des laines dégraissées ou des laines grasses.

Dans le premier cas, la laine a été préalablement dégraissée au moyen d'un dissolvant volatil (alcali, benzine, essence minérale, etc.) dans lequel on l'a plongée, après quoi on l'a égouttée, essorée et séchée convenablement.

Le blanchiment ou nettoyage de la laine ainsi préparée s'opère dans un bain composé d'acide sulfurique, de magnésie et ammoniaque, et de peroxyde de sodium. Lorsqu'on voit que la laine est blanchie, on la lave bien à l'eau claire et on la fait sécher.

Ces opérations peuvent être faites à froid ou à chaud.

Dans le cas où la laine n'est pas encore dégraissée, on la place dans un bain composé de sulfate de magnésie et de peroxyde de sodium, que l'on fait chauffer; quand la laine est dégraissée, on ajoute de l'acide sulfurique au bain pour neutraliser la soude caustique et le peroxyde de magnésie qui se sont formés, et le blanchiment se produit sous l'influence de l'oxygène mis en liberté.

Quand la laine est suffisamment blanchie, elle est lavée à grande eau et séchée.

Lorsqu'il s'agit de laines fines, il est avantageux de les plonger, dès qu'on les sort du bain, dans une solution de chlorure de sodium acidulée au moyen d'acide sulfurique ou d'acide acétique.

Lorsqu'on applique le présent procédé aux laines provenant de l'épaillage, qui sont souvent chargées d'acide sulfurique, on obtient l'avantage d'éliminer d'abord complètement cet acide; il peut même devenir nécessaire d'ajouter au bain une certaine dose d'acide pour achever le blanchiment. Cette addition, dont la nécessité est indiquée par le degré de blancheur de la laine, doit, bien entendu, être faite avec modération pour que la laine n'emporte pas avec elle des traces d'acide.

La laine traitée suivant le présent procédé est d'une blancheur parfaite et prend toutes les teintures, ce qui n'a pas lieu quand on blanchit au soufre ou à l'acide sulfureux.

Procédé de blanchiment des textiles d'origine végétale par le peroxyde de sodium (Extrait du brevet français 346831 : Saint-Hilaire et de Grousseau). — Les bains de peroxyde de sodium proposés à cet effet se ramènent aux trois types suivants :

1° Bains de peroxyde de sodium en présence de magnésie.

2° Bains de peroxyde de sodium en présence d'oxyde de zinc.

3° Bains de peroxyde de sodium en présence d'un acide dilué (SO^4H^2—HCl, etc.).

Or, quel que soit le bain choisi, il importe, avant d'opérer le blanchiment, que le tissu soit parfaitement débarrassé de substances grasses qui empêcheraient le contact de l'oxygène et de la fibre.

En effet, étant données leurs compositions, ces bains sont impuissants à effectuer la saponification des corps gras. La magnésie, l'oxyde de zinc et les acides dilués sont sans action sensible sur les matières grasses.

Il en résulte qu'un tissu imprégné de ces substances ne subit aucune modification pendant un séjour même très prolongé au sein des bains de peroxyde de sodium destinés au blanchiment.

Le but de la présente invention est d'indiquer la composition d'un bain de peroxyde et le mode opératoire requis pour obtenir en une seule opération la saponification des corps gras et l'oxydation des impuretés déposées à la surface d'un tissu que l'on se propose de blanchir.

Les nombreuses expériences auxquelles se sont livrés les demandeurs leur ont permis de constater qu'en présence des alcalis caustiques et des silicates alcalins, le peroxyde de sodium saponifie les corps gras, en même temps qu'il oxyde les impuretés et opère ainsi le blanchiment du linge soumis à son action suivant un processus chimique qui va être exposé.

En milieu fortement alcalin et en présence d'un silicate soluble, l'oxygène du peroxyde de sodium dédouble les corps gras en donnant de la glycérine et en acide gras qui se combine à l'alcali en formant un savon soluble. En outre, dans cette saponifica-

tion, l'oxygène, n'étant pas absorbé, est apte à agir sur toutes les substances oxydables et les détruit. Le blanchiment, dans ce cas, est le résultat de cette double action de l'oxygène du peroxyde de sodium.

Dans la pratique, pour réaliser ce but, on devra se conformer aux indications suivantes :

Il est impossible de fixer d'une façon absolument rigoureuse les proportions d'alcalis, de silicate et de peroxyde de sodium, dont le mélange constituerait, après dissolution, un bain répondant à tous les cas. Les proportions du mélange varient selon la quantité de matières grasses à saponifier. Cependant, après de nombreux essais, les demandeurs se sont arrêtés à une formule qui s'applique à la généralité des cas, sinon à leur totalité.

Un kil. de ce mélange a la composition suivante :

Soude caustique.....	800 gr.
Silicate de soude.....	100 —
Peroxyde de sodium.....	100 —
	1 000 gr.

Le mélange des trois substances doit être aussi homogène que possible, et, à cet effet, la soude, le silicate et le peroxyde doivent être d'abord pulvérisés; les poudres déposées dans un récipient parfaitement clos, afin d'écarter l'action de l'acide carbonique, seront triturées à l'aide d'un agitateur à hélices ou par tout autre moyen mécanique, pendant une durée de vingt à trente minutes.

Le mélange est alors prêt à être utilisé en opérant comme suit : s'il s'agit, par exemple, d'en dissoudre 1 kil., on mettra dans un récipient convenable, environ 100 lit. d'eau, puis on versera le mélange par par petites portions en ayant soin d'agiter l'eau continuellement afin de favoriser la dissolution et d'éviter en un point une élévation de température qui provoquerait la décomposition du peroxyde. La solution effectuée, on la versera sur le linge à nettoyer préalablement disposé dans un récipient susceptible d'être chauffé (une lessiveuse, par exemple), soit à l'aide d'un foyer, soit par un courant de vapeur. Enfin on ajoutera une quantité d'eau suffisante pour que le linge baigne entièrement, après quoi on devra commencer la chauffe dont la conduite demande certaines précautions. Le feu ou le courant de vapeur doit être ménagé de façon à n'élever que lentement la température jusqu'au point d'ébullition, qui sera maintenue pendant une durée variable de trois à quatre h. selon la quantité de linge et des impuretés qui le souillent.

Au bout de ce temps, la saponification et l'oxydation des impuretés sont complètes, et il ne reste plus, après refroidissement, qu'à savonner légèrement le linge et le rincer.

En définitive, le nouveau bain de peroxyde de sodium est une lessive oxydante qui a pour effet d'agir sur les impuretés qui souillent un tissu, bien entendu d'origine végétale, plus rapidement et plus complètement que ne le font les lessives ordinaires à base de carbonates alcalins et d'alcalis caustiques.

Le linge, qui a été soumis à l'action d'un bain de peroxyde de sodium, préparé selon le procédé ci-dessus, est beaucoup plus blanc que s'il avait été traité par les méthodes courantes. Il en résulte, pour l'opération ultérieure du savonnage, une économie sérieuse de temps et de la matière première (savon).

Le linge (savonné et rincé) est ensuite blanchi si toutefois on le juge nécessaire, car, en général, cette opération est rendue inutile par l'emploi de la lessive oxydante et du savonnage.

Les bains de peroxyde de sodium, tels qu'ils ont été indiqués au début de cette description, ont l'inconvénient de n'agir que lentement : de plus, ils exigent le maintien d'une température de 45° à 50°, d'où la nécessité d'une installation spéciale et d'une surveillance qui complique la manipulation.

D'autre part, l'emploi des hypochlorites entraîne souvent des accidents (brûlure des tissus), mais ils ont l'avantage d'agir à froid.

Pour obvier aux inconvénients présentés par ces deux genres de bains agissant isolément, les demandeurs proposent l'emploi des bains successifs d'hypochlorite et de peroxyde de sodium. Dans ce cas, la solution de peroxyde n'a pas besoin d'être chauffée, et l'action corrosive des hypochlorites est annulée par la réaction que provoque le peroxyde de sodium.

Le peroxyde de sodium, en effet, décompose les hypochlorites alcalins en chlorures alcalins et oxygène, corps inactifs sur la cellulose.

Le mode opératoire est le suivant : le linge à blanchir est d'abord plongé dans une solution d'hypochlorite alcalin (hypochlorite de soude de préférence) diluée au degré voulu.

Le bain de peroxyde a été fait, d'autre part, en dissolvant le peroxyde de sodium dans de l'eau pure.

Le linge, après avoir trempé quelques minutes dans la solution d'hypochlorite, est rincé dans le bain de peroxyde de sodium, puis passé à l'eau.

L'opération du blanchiment est alors terminée.

Dans certains cas, par exemple pour les tissus très fins en lin, on peut substituer les permanganates aux hypochlorites. Les détails opératoires sont identiques aux précédents.

TEINTURE

ROUGE DE PARANITRANILINE à nuance bleuâtre, par **MM. C. SCHWALBE** et **W. HIEMENZ** (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 106).

Les auteurs ont étudié l'influence de divers corps sur la nuance bleuâtre ou jaunâtre du rouge de *p.*-nitraniline.

On sait depuis longtemps que la préparation en β-naphtol, brunie par un séjour plus ou moins prolongé, donne un rouge terne et qu'un excès de soude, pour la dissolution du naphtol, rend la nuance plus bleue. Ce dernier effet tient à un phénomène de mercerisation, car en séchant la marchandise à 50° la soude se concentre peu à peu, et l'on sait, d'après Hubner et Pope, que la soude à 1 % fonce la nuance à froid, et que la soude à 20 % agit de même jusqu'à 80°. Enfin, il est connu que sur coton mercerisé, le rouge de *p.*-nitraniline est plus bleu et plus vif.

On conçoit facilement qu'un excès de β-naphtol, incorporé au tissu, doive donner des nuances plus nourries, mais plus jaunâtres. Le colorant se trouve précipité mécaniquement à la surface et non à l'intérieur de la fibre (R. G. M. C. 1904, p. 215). Mais il est curieux que la soude renfermant du sulfate de soude donne des nuances ternes. Il faut admettre que la présence de ce sel agit sur la formation du colorant, qui se précipite excessivement divisé et par conséquent d'un rouge plus pâle.

Si l'on prend invariables les quantités de β-naphtol et de soude, on fera varier la nuance du rouge avec les différents mordants gras. Jusqu'à présent on n'a employé que l'huile pour rouge turc, et les préparations de savon d'huile de ricin. Les auteurs ont essayé

le savon Monopole et le savon de Marseille. A 20 gr. β-naphtol et 20 gr. de soude à 38°-40° B. (35 %) on ajoutait 50 gr. de savon ou 50 c. c. d'huile, et mettait à un litre. La solution de diazoïque renfermait 18 gr. de chlorure de *p*.-nitro diazobenzène et de l'acide acétique en excès. Le savon de Marseille donne un rouge très jaune; puis viennent le savon Monopole, l'huile pour rouge turc et enfin les savons de soude d'huile de ricin, qui donnent les nuances les plus bleuâtres. Le savon Monopole est de l'huile pour rouge turc complètement saponifiée, et se rapproche assez de l'huile pour rouge turc.

On sait aussi qu'il n'est pas indifférent d'employer un savon de soude ou un savon d'ammoniaque. Les Farbwerke de Hoechst (M. L. B.) recommandent un savon ammoniacal d'huile de ricin, sous le nom de *paraseife P N*. Les auteurs ont essayé les autres alcalis et d'autres oxydes métalliques. L'huile pour rouge a été combinée à la soude, à la chaux, à l'alumine, car d'après les Farbenfabriken d'Elberfeld (F. B) la présence, dans la préparation au β-naphtol, de soude et d'alumine rend le rouge plus bleu et plus vif.

En partant de 20 gr. β-naphtol et 50 c. c. d'huile pour rouge turc par litre, on a employé des quantités équivalentes de soude, de chaux et d'alumine. La chaux donne un précipité de sel de chaux et on ne peut en avoir la quantité correspondante à la soude. Quant à l'alumine, elle fut employée à l'état d'aluminate de soude ou de sulfate d'alumine avec de l'acide tartrique. La chaux et l'alumine jaunissent la nuance du rouge : le mélange de chaux et d'alumine agit de même. L'alumine donne surtout du feu à la nuance.

Les mêmes essais ont été faits avec le savon Monopole, la soude, la chaux et l'alumine. La chaux a donné un précipité, bien que ce savon ne précipite pas avec les eaux dures. Les nuances obtenues avec la chaux et l'alumine sont jaunâtres.

On a essayé le savon d'huile de ricin à la soude, à l'ammoniaque et ce dernier conjointement avec de l'alumine en pâte. Le savon à l'ammoniaque bleuit la nuance : l'alumine donne du feu, mais une nuance jaunâtre. Mêmes résultats avec le savon de Marseille.

L'addition de sels comme le **2.**-naphtol-**7.**-sulfonique exerce une influence énergique sur la nuance bleue du rouge : à la dose de 1 % du poids du β-naphtol, l'action est maxima. Le phénomène est d'autant plus curieux que la copulation de ce sel et du chlorure de *p*.-nitrodiazobenzène ne donne qu'un rouge-brique, très peu résistant au lavage. La raison du bleuissage de la nuance est probablement toute physique.

On peut admettre, par exemple, que le savonnage après la teinture, enlève le colorant formé par le chlorure de *p*.-nitrodiazobenzène et le **2.-7.**-naphtolsulfonique. Les particules du vrai rouge de paranitraniline se trouvent isolées sur et dans la fibre et réfléchissent la lumière d'une autre façon qu'auparavant.

L'action des mordants gras peut être considérée comme une action retardatrice dans la copulation. Sans savon ou huile pour rouge turc on n'obtient que des rouge-brique, comme ceux que donne une solution de β-naphtol avec une solution acide de chlorure de *p*.-nitrodiazobenzène. Si cette précipitation est faite en présence d'huile ou de savon, on constate qu'elle se produit moins rapidement.

La composition de la solution de diazoïque peut aussi influer sur la nuance bleue ou jaune du rouge. On sait que, en présence d'acide chlorhydrique, le diazoïque donne de vilains rouge-brique, tandis qu'en présence d'acide acétique, on obtient un ton bleuâtre. Il est probable que les solutions acétiques agissent moins vite que les solutions chlorhydriques, pour la formation de la couleur.

L'acide nitreux libre, que renferme souvent la solution de diazoïque, est aussi nuisible : cette solution se conserve moins bien, le diazoïque s'appauvrit et le rouge aussi.

Un autre facteur qui intervient pour donner des nuances ternes est la teneur en fer de l'acide chlorhydrique, employé à la diazotation. Cette action est comparable à celle du cuivre, qui brunit la nuance.

La présence de sels, comme le sel marin, le sulfate de soude ou le sulfate d'alumine, n'est pas sans influence. Les auteurs ont essayé ces deux derniers sels et le chlorure de calcium à la dose de 40 gr. par litre de diazoïque. Avec la préparation en huile pour rouge turc, le chlorure de calcium et le sulfate de soude ne modifient pas la nuance : le sulfate d'alumine la rend plus vive et un peu plus jaune. Avec le savon ammoniacal d'huile de ricin, le sulfate d'alumine produit le même effet. Avec le savon de Marseille, l'effet produit est dans le même sens, mais plus accentué encore.

Si l'on veut un rouge très jaune, mais différent de celui de chloranisidine plus cher et presque orange, on emploiera une préparation de β-naphtol avec savon de Marseille et le diazoïque avec sulfate d'alumine (19 gr. diazoïque, 40 gr. sulfate d'alumine, au litre).

On peut modifier d'autre manière la nuance du rouge. Les bains de savon très alcalins et l'acide oxalique poussent au bleu. Un passage de 10 à 20 minutes dans un bain, à 2 % de sulfate d'alumine, d'acétate de calcium, d'acétate d'alumine, d'acétate de magnésie, pousse fortement au jaune. L'acétate d'alumine est surtout recommandable, pour donner du feu à la nuance et la jaunir. Un passage bouillant trop prolongé rend la nuance maigre et terne, comme le vaporisage. La présence d'alumine dans le rouge le rend plus résistant au vaporisage et à l'eau bouillante, comme les sels d'antimoine, d'après l'observation de Lauber et Caberti.

R.

MI-SOIE. Teinture de la laine en colorants disazoïques (*Dyer and Calico Printer*, 1900, p. 87).

Il y a peu de colorants disazoïques intéressants pour la teinture de la mi-soie, en dehors des noirs, de la primuline et de la diazorubine B. Le noir direct est relativement peu employé pour la mi-soie et seulement pour les articles ordinaires. Pour la bonne marchandise, surtout si l'on tient à la solidité, on emploie le noir diazoté, qui n'attaque pas la fibre comme le noir d'oxydation. Dans les deux cas, on teint avec 7 à 8 % de colorant, 30 à 40 % de sulfate de soude cristallisé et 3 à 4 % de carbonate de soude. Le bain doit représenter environ 15 fois le poids de la marchandise, mais on le prend plus court pour la teinture en jigger. Pour renforcer le noir, on ajoute au bain de teinture de 1 à 1 % d'un jaune direct pour coton, comme le jaune chloramine ou le jaune direct, ou du benzovert, ou à la fois du jaune et du vert. Pour bleuter la nuance du noir, on emploiera le benzobleu solide BN, et l'azurine brillante B, le bleu alcalin, etc. Si le noir est un noir à diazoter, le bleu devra être dans le même cas, par exemple le diazobleu indigo RR extra.

Les noirs directs sont généralement savonnés après teinture, à 30°-40°, pour leur donner du brillant. Souvent on ajoute au savon, un bleu, un vert, ou un violet basique pour modifier la nuance.

Quand le noir doit être diazoté et développé, on commence par teindre la mi-soie, 1 heure au bouillon avec 3 à 4 % de colorant et 10 % de sulfate de soude. On rince et entre dans le bain de diazotage, qui renferme 3 % de nitrite de soude et de 8 à 10 % d'acide chlorhydrique à 10° B., du poids du tissu. Le bain doit sentir un peu l'acide nitreux et bleuir le papier réactif à l'iodure de potassium. On manœuvre la marchandise dans ce bain 15 à 20 minutes, rince et passe dans le bain de développement. Les pièces diazotées ne doivent pas rester en tas avant le développement, surtout exposées à la lumière, car il se forme alors des taches. Il faut de même éviter le contact de la marchandise diazotée avec les métaux ou le carbonate de soude.

Le bain de développement est dans une cuve en bois : on l'emploie froid. Pour noirs-noirs on emploie surtout le développeur H (toluylène-diamine), à raison de 1 % et 0,3 % de sel de soude, dissous dans l'eau chaude : celui-ci sert à neutraliser l'acide que le rinçage a laissé dans les pièces. Pour noir bleu, on emploie 2 à 3 % de développeur A ou de β-naphtol. Le premier est préférable, car il s'emploie tel quel, tandis que le β-naphtol doit être dissous dans la soude, et un léger excès de celle-ci est nuisible. Pour 100 kil. de β-naphtol, on prendra 26 kil. de soude caustique solide ou 74 kil. de soude à 40° B. Un excès de β-naphtol n'est pas nuisible, mais doit être éliminé par filtration. Les développeurs H et A peuvent être employés ensemble, mais pour obtenir une nuance intermédiaire entre celles qu'ils donnent séparément, il ne faut pas les prendre à égalité. Les meilleures proportions sont environ 15 kil. du développeur A et 26 du développeur H. Pour obtenir un noir verdâtre, on peut employer ce dernier, en mélange avec la résorcine, dissoute dans environ 2 fois son poids de soude caustique à 40° B. On emploie généralement, en résorcine, la moitié ou les trois quarts du poids du développeur H.

Les pièces restent dans le bain de développement de 15 à 20 minutes, sont rincées et savonnées. Le savonnage est surtout nécessaire, si on s'est servi du développeur H, car si celui-ci n'a pas été totalement éliminé, le noir prend un ton brun en magasin.

On nuance et donne du brillant comme pour le noir direct.

On obtient un beau noir, ayant de la fleur, en passant le noir développé et rincé dans un bain de nitrate de fer à 5° B., et en remontant au campèche, au fustet et au bleu méthylène sur bain de savon. Le noir ainsi obtenu ressemble d'une manière frappante au noir d'aniline d'oxydation et lui est supérieur en solidité et en beauté. R.

COCHENILLE (Emploi simultané de la) et des couleurs d'aniline (*Dyer and Calico Printer*, 1906, p. 33).

Aux États-Unis on emploie avec succès, pour la teinture des draps, flanelles et pour la bonneterie la cochenille naturelle, en même temps que les écarlates d'aniline. Les avantages de ce procédé sont les suivants :

1° Les teintures sont beaucoup plus solides à la lumière et aux alcalis : la solidité à la lumière en particulier est beaucoup plus considérable que celle des teintures obtenues avec la cochenille et la flavine.

2° La marchandise est beaucoup mieux pénétrée et les nuances beaucoup plus égales.

3° Le nuançage se fait avec beaucoup plus de facilité et de certitude.

Les colorants artificiels employés sont les cochenilles brillantes 2R et 4R et les écarlates FR, F2R, F3R, qu'on mélange en proportions variables, suivant la nuance à obtenir. Des écarlates très jaunes peuvent être nuancés avec l'orangé R ou le jaune acide AT et des rouges bleuâtres s'obtiennent avec la rosazéine B.

On opère ainsi : bien laver et blanchir, si nécessaire, la marchandise et la faire bouillir avec 2 % d'acide oxalique et 4 % d'acide sulfurique. Rincer légèrement. Monter un bain court avec 3 à 5 % de cochenille broyée et enfermée dans un sac de toile, 4 % de tartre et 2 % de chlorure stannique : faire bouillir 10 minutes, ajouter de l'eau froide, puis 1 % de cochenille brillante 2R et 1 % d'écarlate F2R, préalablement dissous. Entrer la marchandise à 40-45°, monter en 3/4 d'heure à 1 heure au bouillon, sortir le sac de cochenille et faire bouillir encore 30 à 40 minutes. Rincer à l'eau douce.

Il est indispensable, pour obtenir des nuances brillantes, d'employer de l'eau pure et des cuves de teinture absolument propres. Celles en bois, en étain ou en cuivre étamé sont préférables : les tuyaux de vapeur en cuivre, en laiton, ou en fer, pouvant occasionner des taches, doivent être étamés. La marchandise doit être d'un beau blanc : si elle est jaunâtre, il faut la blanchir à l'eau oxygénée ou au peroxyde de sodium. Une température trop élevée au séchage ou aux plaques à presser rend la nuance de la cochenille plus terne et plus bleue : il est donc bon de sécher à 40°.

R.

TEINTURE DU JUTE (Méthode générale de) de la fibre de noix de coco, de la paille et du bois (*Dyer and Calico Printer*, 1906, p. 37).

Au point de vue de la teinture, le jute est intermédiaire entre la laine et le coton. La quantité considérable de matières tannantes qu'il renferme le rend apte à se teindre sans mordant avec beaucoup de colorants. Le jute se teint ou en bain neutre ou en bain faiblement acide. Le bain neutre s'emploie pour les colorants basiques : on teint en bain étendu et modérément chaud. Il se forme des laques avec les corps analogues au tannin, que renferme le jute. A cause de la grande affinité de ces corps pour la matière colorante, il faut entrer à froid pour les nuances claires, et chauffer graduellement à 70° à 80° au plus. Des additions d'acide acétique ou d'alun retardent la teinture, et ne doivent pas être faites, ou du moins seulement en petites quantités, pour les nuances foncées.

A cause de la faible solubilité de beaucoup de colorants basiques et de l'insolubilité de leurs bases, qui en présence de l'eau dure tendent à donner une masse goudronneuse, il faut dissoudre les colorants dans l'eau douce et filtrer la solution à travers une flanelle ou une toile de lin. Si l'on n'a pas d'eau douce, on emploie de l'acide acétique et de l'eau bouillante. Dans le cas où l'eau est très dure, il faut la corriger pour faire la teinture, et pour cela y ajouter de l'acide acétique à 8° B., 40 c. c. par mètre cube et pour chaque degré de dureté. On obtient ainsi de bons résultats, sur jute, avec les colorants basiques, en particulier, auramine, chrysoïdine, vésuvine, safranine, violet méthyle, fuchsine, bleu

marine, bleu méthylène, vert méthylène, gris méthylène, vert brillant, rhodamine.

Pour la teinture en bain acide, on emploiera nombre de colorants acides et azoïques, ainsi que les couleurs de résorcine.

Comme le jute est attaqué par les acides minéraux, on emploiera de l'acide acétique ou des sels acides. alun et sulfate d'alumine.

Ces derniers semblent agir avec le jute, comme l'acide sulfurique avec la laine. On monte le bain de teinture avec 2 % de colorant et 2 à 5 % d'alun. Beaucoup de colorants peuvent être teints au bouillon. Avec les couleurs de résorcine, éosine, érythrosine, phloxine et rose bengale, l'acide doit être employé aussi faible que possible.

Les meilleurs colorants acides pour jute sont: vert acide, bleu patenté A, bleu à l'eau, bleu de Lyon, bleu coton, bleu solide, noir bleu solide, violets acides 7BN, 5BF, etc. On les dissout dans l'eau bouillante aussi douce que possible, et on ajoute la solution au bain de teinture.

Plusieurs colorants nitrés et azoïques vont bien pour le jute : jaune naphtol, jaune azoïque, jaune victoria, orangé IV, orangé II, écarlate pour papier, crocéine brillante, rouge solide, bordeaux solide, brun solide. Les colorants azoïques peuvent être combinés entre eux ou avec les colorants acides.

Ces colorants sur jute sont moins solides au lavage que les colorants basiques, mais plus solides à la lumière.

Les colorants basiques, qui précipitent les colorants acides, ne peuvent être teints avec eux dans le bain, à cause des taches et de la perte de colorant, mais on peut remonter, en couleurs basiques, du jute teint en couleurs acides.

Le bois, la paille et la fibre de coco se teignent de la même manière que le jute.

R.

BATTICKS (1) **(Impression des) à Java**, par M. **J. ALLAN** (*J. Soc. Dyers and Coulorists*, 1906, p. 90).

Les vêtements que portent communément les 30 millions d'indigènes de Java, et même les habitants de toute la Malaisie, sont les *sarongs* et les *slendangs*, imprimés en batticks; des morceaux de ces étoffes sont presque universellement employés pour se couvrir la tête.

Le sarong, partie du vêtement des hommes et des femmes malais, se porte de diverses façons. D'après la taille ou la forme du sarong, il sert de pantalon ou de jupe, de chemise ou de blouse, ou de couverture de lit, ou, enfin, de costume de bains.

En matière d'habillement, le Malais est conservateur. Au centre de Java, se trouve un ancien temple bouddhiste, datant du VIIe ou VIIIe siècle de l'ère chrétienne, sur les murs duquel se voient sculptés des hommes et des femmes portant le sarong de nos jours. Il n'est pas possible de dire si les sarongs de cette époque étaient traités en batticks, mais on sait qu'une méthode analogue d'impression était employée dans le sud de l'Inde, il y a 500 ans. Les merveilleux *palampoors* de Madras étaient fabriqués et le sont encore par un procédé qui est un perfectionnement du procédé actuel des batticks de Java.

Jusqu'à une époque relativement récente, les tissus employés pour les batticks étaient des tissus indigènes : mais les Malais indolents ont trouvé que les produits du Lancashire faisaient parfaitement leur affaire, et ils sont employés dans les districts les plus écartés, mais dans l'intérieur des terres, on rencontre encore beaucoup de tissus dus à la main-d'œuvre indigène.

La première opération à faire subir au coton est d'éliminer l'apprêt ou le parement. On y arrive par de nombreux lavages en rivière, suivis d'une exposition au soleil des pièces humides, les deux opérations étant répétées jusqu'à ce qu'on ait enlevé toutes les matières amylacées et salines. Les pièces sont alors séchées, coupées à la longueur d'un sarong et passent aux mains de l'imprimeur.

Il existe deux méthodes de fabrication des batticks. La première consiste simplement à imprimer à la main des dessins sur l'étoffe. Ce travail est effectué presque complètement par les femmes et demande énormément de temps et de peine, l'article revient fort cher et est réservé aux gens riches qui sont peu nombreux. Les couleurs sont appliquées au moyen de tubes minces surmontés d'un réservoir, qui les renferme. Souvent ce procédé est combiné avec la seconde méthode.

Celle-ci est plutôt une méthode de teinture que d'impression, car le tissu est plongé dans un bain de teinture : mais les parties qu'on ne veut pas teindre sont réservées par une préparation à la cire. Pour les tissus les plus grossiers, le dessin est fait au moyen d'un pinceau court et épais par des femmes assises à terre et tenant le tissu tendu entre leurs genoux. La cire employée est un mélange de cire de paraffine et de cire d'abeilles, ou de la cire fortement falsifiée du Japon : on la fond dans un pot sur un petit feu de charbon.

Le travail ainsi exécuté est d'un plus faible rendement que si l'on a recours à la main-d'œuvre d'hommes, qui impriment des dessins réservés avec un patron en métal. Dans ce cas, l'imprimeur est assis par terre, les jambes étendues sous une large table, sur laquelle est étendu le tissu. Le patron est enduit de cire et pressé sur le tissu, le travail se faisant d'une manière continue de gauche à droite, jusqu'à ce que tout le tissu soit couvert.

Les planches à imprimer se composent de bandes d'étain et de feuilles de laiton insérées dans un bloc de bois, de manière à produire les dessins courants, invariablement employés dans la fabrication des batticks.

La cire employée pour ce genre d'impression diffère de celle qu'on emploie dans le travail au pinceau, car cette dernière est si mince, qu'elle coulerait facilement de la planche à imprimer. C'est un mélange de résine ordinaire et de cire de paraffine, ou de gommes à vernis recueillis par les indigènes. On enlève l'excès de cire de la planche en appuyant celle-ci sur un doublier, tenu chaud par la chaleur qui rayonne du foyer où se fait la fusion de la cire.

Le tissu étant imprimé, on le suspend quelque temps pour permettre à la cire de sécher complètement avant la teinture. Les Javanais n'emploient, au su de l'auteur, que deux matières colorantes pour les sarongs, l'indigo et le colorant brun obtenu avec l'écorce de manglier, leur mélange pouvant donner du noir. Les couleurs obtenues sont ainsi limitées au blanc, au bleu, au brun et au noir. On teint d'abord en indigo, et, avant de plonger le tissu dans le bain de colorant brun, on enlève la cire et on imprime de nouveau de la cire sur les parties où le brun doit être réservé, pour avoir les blancs et les bleus.

(1) D'après M. J. Allan, l'orthographe phonétique est *battacks*.

L'indigo employé est de fabrication indigène, et se présente toujours sous forme de pâte. La cuve est préparée en mettant cette pâte dans l'eau, et en effectuant la réduction au moyen de mélasses des sucreries, par voie de fermentation. L'auteur a vu aussi faire la réduction en milieu alcalin, avec un mélange de cendres de bois et de chaux vive, en chauffant légèrement. Le tissu est plongé dans la cuve et exposé à l'air quelque temps : l'opération se fait très rapidement.

Pour préparer le colorant brun on réduit l'écorce de manglier en petits morceaux et on fait bouillir un certain temps avec de l'eau, de manière à retirer toute la substance extractive. La liqueur, séparée de l'écorce, est concentrée jusqu'à consistance sirupeuse pour l'emploi. Généralement, on ne se sert pas de mordant pour le brun qui est un colorant du genre cachou : on expose le tissu à l'air un certain temps, et par suite de passes dans le bain de teinture et d'expositions à l'air, on arrive à la nuance voulue. On enlève la cire par un passage en solution de cendres de bois, et on repasse le tissu au fer chaud.

Dans la factorerie, où on emploie les cendres de bois, et la chaux avec la mélasse, pour la réduction de l'indigo, l'auteur a constaté qu'on passait les sarongs dans un bain de fer, puis dans l'eau de chaux, après le finissage du brun et avant d'éliminer la cire par des lavages. Ces traitements additionnels proviennent certainement d'indications fournies par des Européens, sur les procédés de teinture employés dans nos pays.

On imprime aussi des sarongs en Hollande, mais les indigènes préfèrent l'article fait chez eux et préfèrent le payer le double prix de l'article importé. Peut-être que leur croyance à la supériorité de l'article indigène est justifiée, en ce sens, que souvent les couleurs des sarongs européens ne sont pas solides, dans les conditions d'exposition à l'eau et au soleil tropical, auxquelles ils doivent être constamment exposés.

R.

IMPRESSION

PROCÉDÉ D'IMPRESSION (Note sur un) du noir diphényle sur mordant de β-naphtolate de sodium, par M. **MARIUS RICHARD** [*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, déc. 1905 (paru en 1906), p. 410].

On prépare le tissu dans la solution suivante :

	Gr.
β-naphtol R, MLB	17
Soude caustique à 36°	19
Savon para	8
Eau	956
	1000

et sèche en hotflue, puis l'on imprime l'un des trois noirs suivants, à côté d'autres couleurs se développant sur mordant de β-naphtol :

Noir N° I

Huile diphényle	80 gr.
Acide lactique	45 gr.
Acide acétique	60 gr.
Acide chlorhydrique	35 c.c.
Sulfure de cuivre en pâte	15 gr.
Eau	20 gr.
Chlorure d'aluminium à 25°	15 c.c.
Chlorate de sodium	35 gr.
Eau	100 c.c.
Épaississant d'amidon	595 gr.
	1000 gr.

Noir N° II

Base diphényle	55 gr.
Acide lactique	45 gr.
Acide acétique	60 gr.
Acide chlorhydrique	35 c.c.
Sulfure de cuivre en pâte	15 gr.
Eau	20 gr.
Chlorure d'aluminium à 25°	15 c.c.
Chlorate de sodium	35 gr.
Eau	100 c.c.
Épaississant d'amidon	620 gr.
	1000 gr.

Noir N° III

Huile diphényle	45 gr.
Sel d'aniline	45 gr.
Acide lactique	45 gr.
Acide acétique	60 gr.
Acide chlorhydrique	12 c.c.
Sulfure de cuivre en pâte	15 gr.
Eau	20 gr.
Chlorure d'aluminium à 25°	15 c.c.
Chlorate de sodium	35 gr.
Eau	100 c.c.
Épaississant d'amidon	608 gr.
	1000 gr.

Après l'impression, on passe au petit Mather-Platt 1 minute 1/2, puis en craie, ou en émétique et craie, suivant les besoins des couleurs imprimées à côté du noir ; on lave et savonne comme d'habitude ; on peut également chlorer si cela est nécessaire.

Les échantillons que je joins à ce travail (1), *qui proviennent de notre fabrication courante*, sont tous imprimés avec le noir n° III (huile diphényle et sel d'aniline) sur le mordant de β-naphtolate de sodium, que j'indique plus haut.

Ce noir qui me sert, *à l'exclusion de tout autre*, sur mordant naphtol, et cela depuis plus de six mois *sans accidents d'aucune sorte*, est *absolument solide*, d'une beauté et d'une richesse de tons incomparables, *n'affaiblit la fibre en aucune façon*, ne rapplique pas au lavage sur les parties rouges et grenats comme les noirs réduits et les noirs spéciaux pour mordant naphtol ; *laisse les blancs parfaitement purs* et permet l'impression, non seulement des parties fines comme cela a déjà été obtenu à l'aide du noir d'aniline renforcé en acide, *mais de fonds aussi couverts que l'exigent les besoins de la fabrication*. En un mot, il semble le desideratum cherché depuis longtemps d'un bon noir sur mordant de β-naphtolate de sodium.

Les noirs n°s I et II ne le cèdent en rien comme qualité au noir n° III, comme le montrent les échantillons ci-joints.

J'ai, cependant, donné la préférence au dernier qui revient un peu meilleur marché ; le sel d'aniline était moins cher que l'huile ou la base diphényle.

Quelques commentaires relatifs à l'emploi de l'acide chlorhydrique dans les couleurs que je viens de décrire sont nécessaires.

Si l'on supprime cet acide dans tous les trois noirs, on observe que les n°s I et II, à la base diphényle et huile diphényle, ne se développent plus sur naphtolate de soude, on n'obtient plus qu'un gris clair sans valeur ; au contraire, le n° III, à l'huile diphényle mélangé de sel d'aniline, se développe encore très bien et donne un noir à peine

(1) Les six échantillons joints au travail ont été déposés aux archives de la Société industrielle.

inférieur à celui que l'on obtient avec la recette complète contenant 12 c. c. d'acide chlorhydrique par kil. de couleur.

Ce fait montre qu'une partie du sel d'aniline joue dans ce mélange, privé d'acide chlorhydrique, le rôle de fournisseur d'acide, à la soude du mordant, comme pourrait le faire, par exemple, le chlorure d'ammonium, l'autre partie non décomposée servant à produire le noir.

J'ai constaté que pour développer complètement les noirs I et II, il fallait au moins 25 c. c. d'acide chlorhydrique à 21° B. par kil. de couleur.

Le noir n° III se développe parfaitement sans acide, les 12 c. c. d'acide chlorhydrique que j'y ai mis sont pour empêcher que la neutralisation du mordant ne se fasse aux dépens du sel d'aniline.

La quantité d'acide chlorhydrique que j'ai ajoutée dans les recettes I et II (35 c. c. par kil. de couleur), est notablement supérieure à celle qu'il faudrait pour neutraliser la soude caustique du mordant, mais cependant inférieure, de beaucoup, à la quantité nécessaire à la saturation de la base diphényle contenue dans les couleurs d'impression: de telle sorte que le noir ne se développe que grâce à l'excès des acides lactique et acétique, sans aucun danger pour la fibre.

On peut, dans les formules I et II, ajouter impunément jusqu'à 75 à 80 c. c. d'acide chlorhydrique, sans danger d'affaiblissement du coton.

Il n'en va pas ainsi avec le noir d'aniline; pour que celui-ci se développe régulièrement et complètement sur β-naphtol, il faut que l'aniline et la soude du mordant soient toutes deux saturées par un acide fort, dont le moindre excès peut ainsi devenir nuisible pour la fibre.

Ce sont les larges limites dans lesquelles on peut, en se servant du noir diphényle, manier l'acide chlorhydrique dans les formules des couleurs d'impression, qui en font le véritable noir pour mordant naphtol, qu'il s'agisse d'obtenir, soit des fonds très couverts, soit des parties très fines.

Le noir d'aniline est, d'ailleurs, même bien réussi, loin de posséder, sur β-naphtolate de sodium, les qualités de beauté du noir diphényle additionné de sel d'aniline.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. TH. STRICKER [*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, déc. 1905 (paru en 1906), p. 414].

Le pli de M. Marius Richard, que vous m'avez chargé d'examiner, concerne l'application du noir diphényle associé aux couleurs se fixant sur préparation en naphtolate de sodium. Trois différents noirs y sont décrits. Le premier est fait avec de l'huile diphényle, le second avec la base diphényle, le troisième avec un mélange d'huile diphényle et de sel d'aniline. Tous les trois donnent de très bons résultats. L'auteur donne toutefois, et avec raison, la préférence au dernier, offrant l'avantage d'être meilleur marché et de donner une couleur peu sensible à un excès de soude dans la préparation, ou au manque d'acide dans la couleur d'impression.

Le noir diphényle, sur préparation de naphtolate de sodium, pourra rendre des services en impression, car son application est facile, le noir est plus beau et il ternit moins les autres couleurs que les noirs réduits employés jusqu'à présent.

Je vous propose la publication du pli, suivi du présent rapport.

COULEURS AU SOUFRE enlevages sur grenat d'α-naphtylamine, par M. E. IVANOWSKI (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 85).

L'indone immédiat conc. R permet de produire un bleu rongeant assez intense sur le grenat d'α-naphtylamine :

Bleu rongeant.

80 gr.	indone immédiat R conc.
40 —	soude à 41° B.
40 —	glycérine.
370 —	épaississant alcalin.
50 —	kaolin.
260 —	rongalite B (B. A. S. F.).
160 —	eau.
1000	

Épaississant alcalin.

400 gr.	gomme 1 : 1.
100 —	dextrine.
470 —	soude à 41° B.
30 —	térébenthine.
1000	

Vaporiser 15 minutes à 100°, dans de la vapeur sans air, laver et savonner.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

Procédé pour la fabrication de l'éther menthylsalicylique [*B. Scheuble et B. Bibus*] (B. F. 358948, 28 oct. 1905-12 mars 1906).

On chauffe plusieurs heures, à 140-220° C., 30 p. menthol et 140 p. salicylique dans lesquelles on fait passer CO^2H ou HCl.

On dilue avec de l'éther ou autre solvant volatil, traite avec une solution de carbonate de soude pour enlever l'acide non transformé et distille le résidu sous pression réduite, ou avec de la vapeur d'eau. Ce qui passe à 180° C., sous 12 m m de pression constitue l'éther salicylique du menthol, le rendement est de 75 à 80 %.

Ce qui passe avant est du menthol, du phénol et du chlorure de menthyle dans le cas d'emploi de HCl. On les sépare pour les remettre en réaction. Le chlorure de menthyle est transformé en éther par un salicylate métallique.

Production de dérivés aldéhydiques et leurs applications comme rongeants [*Badische*] (3e add. 5378, du 28 oct. 1905-27 mars 1906 au B. F. 350607).

Ex. I. — On mélange 36 kil. de sulfite de zinc avec 32 kil. de poudre de zinc et 200 lit. d'eau. On ajoute encore 20 kil. de formaldéhyde à 30 % et on chauffe en agitant vivement environ une heure à 100°. On remplace à mesure l'eau qui s'évapore. On obtient ainsi une formaldéhydesulfoxylate de zinc basique peu soluble que l'on peut convertir, d'après la méthode usuelle, en formaldéhydesulfoxylate de sodium.

Ex. II. — On mélange 17.4 kil. de sulfite d'ammoniaque $(NH^4)^2 SO^3$ avec 24 kil. de poudre de zinc et 150 lit. d'eau; on ajoute 15 kil. de formaldéhyde à 30 % et chauffe en agitant vivement environ une heure à 95-100°. On remplace à mesure l'eau qui s'évapore.

On obtient une solution aqueuse de formaldéhydesulfoxylate de zinc. L'ammoniaque mise en liberté, se dégage en partie pendant la chauffe.

Procédés de préparation d'un amidon dont l'empois, en présence de substances à caractère basique, est liquéfiable par la chaleur [*J.-L. Wolff*] (B. F. 360091, 5 déc. 1905-12 av. 1906).

On traite, à la température ordinaire, 25 k. de fécule, exempte de matières grasses ou azotées, par 50 litres d'une solution de bichromate de potasse ou de soude à 2 millièmes (2/1000) renfermant environ 15 p. 100 en poids d'acide sulfurique. Au bout d'une heure et demie environ, la réaction est terminée. Il s'est formé de l'alun de chrome et le liquide surnageant a pris une teinte bleuâtre. On lave ensuite la fécule à l'eau ordinaire pour la débarrasser des sels et de l'acide en excès et l'on sèche vers 30° C.

Pour obtenir de l'amidon soluble, il suffit de laver la fécule après oxydation, avec de l'eau de pluie ou de condensation, de sécher à 30° C. et de soumettre le produit à une chaleur sèche, entre 80 et 100° C. pendant quelques heures. On peut opérer avec des solutions de bichromates pouvant varier de 2/1000 à 15/1000.

En augmentant les proportions de bichromate, on obtient des empois moins visqueux.

Par suite du principe de sa préparation, cet amidon, dont la structure et l'aspect au microscope sont les mêmes que ceux de l'amidon naturel, bien que différent au point de vue physiologique, permet d'obtenir des empois plus ou moins visqueux dans l'eau distillée, de pluie ou de condensation, lesquels empois, sous l'influence neutralisante de quantités minimes d'ammoniaque, d'oxydes alcalins et alcalino-terreux où de carbonates de ces oxydes se liquéfient instantanément à la chaleur. L'eau ordinaire, qui est alcaline, joue un rôle analogue aux produits indiqués ci-dessus. Les empois à 5 % ainsi liquéfiés repassent lentement à froid, à l'état gélatineux, mais cette gelée se redissout facilement à chaud; elle peut même encore se redissoudre après un mois, en donnant des solutions transparentes. On ne peut confondre ce produit, qui donne des empois, avec l'amidon soluble.

Production d'hydrosulfites secs parfaitement stables [*Badische*] (add. 3859 du 25 oct. 1904-14 mars 1905 au B. F. 341718).

3 volumes d'alcool à 95 % sont chauffés vers 60-70°, dans un vase émaillé, puis on y fait couler 1 volume d'une solution saturée d'hydrosulfite sodique en agitant bien et en maintenant toujours à 60-70°. On continue à agiter pendant 1/2 heure, on laisse déposer, on décante la majeure partie de l'alcool étendu et on essore à l'air ou au filtre-presse.

Le produit s'emploie en pâte alcoolique ou bien on le sèche dans le vide, vers 70°, après l'avoir lavé, si l'on veut, avec un liquide facile à volatiliser.

Procédé de préparation des acides dialcoylbarbituriques [*Meister*] (B. F. 359820, 3 févr. 1905-5 avr. 1906).

Transformation des dialcoylthiobarbituriques en dialcoylbarbituriques par chauffage avec les acides.

Ex. : 5 p. méthyl thiobarbituriques sont chauffées 6-7 h., avec 125 p. acide bromhydrique $d = 1{,}49$. Après évaporation, on fait cristaller dans l'eau.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Procédé pour la production des colorants azoïques** [*Geigy*] (B. F. 359858, 4 févr. 1905-6 avr. 1906).

Les colorants azoïques dérivés de l'o.-aminophénol sulfo ou homologues et de l'éthyl-α-naphtylamine forment des nuances allant du violet au bleu par un traitement aux sels de cuivre, ou au bichromate.

Ex. : A une solution aqueuse de 20,3 kil. d'acide **3**-amino-**4**-crésol-**5**-sulfonique additionnée de la quantité de carbonate de soude nécessaire pour la formation du sel de sodium, sont ajoutés à froid 35 kil. d'acide chlorhydrique (poids spécifique 1,15) et 7 kil. de nitrite de soude; l'acide aminocrésolsulfonique précipité d'abord, entre en solution par le diazotage et forme une solution jaune dans laquelle on verse 20,7 kil. du chlorhydrate de l'éthylalphanaphtylamine dissous dans de l'eau. La formation de la matière colorante commence de suite avec séparation d'un précipité violet. Au bout de quelques heures, on neutralise l'acide minéral en excès par de l'acétate de soude et continue de remuer en chauffant à 50°-60° C., jusqu'à ce qu'une addition d'une solution alcaline de résorcine n'indique plus que des traces d'acide diazocrésolsulfonique. Puis on filtre le colorant (à l'état d'acide), on le dissout dans une solution diluée de carbonate de soude, on précipite le sel de soude ainsi formé, on filtre, presse et sèche.

Combinaison avec l'éthyl-α-naphtylamine.	Sur laine.	Après traitement	
		Au cuivre.	Au chrome.
2-amino-**1**-phénol-**4**-sulfo	Rouge.	Violet foncé.	Rouge violacé.
3 — **4**-crésol-**5**-sulfo	Bordeaux.	Bleu.	Bleu violacé.
4-nitro-**2**-aminophénol-**6**-sulfo	Rouge violacé.	Bleu.	Violet.
6 — **2** — **4** —	Violet.	Bleu grisâtre	Bleu violacé.
4 — **2** — **6** —	Rouge cramoisi.	Bleu pur.	Bleu rouge.
4-acétamino-**2**-amino-**6**-sulfo	Bordeaux.	—	Bleu terne.
2-amino-**1**-phénol-**4**.**6**-disulfo	Rouge brunâtre.	—	—

Procédé pour la production sur laine de nuances allant du violet au bleu et solides à l'air [*Geigy*] (B. F. 359600, 27 janv. 1905-30 mars 1905).

Traitement, par le sulfate de cuivre, des colorants azoïques : aminophénol ou crésol sulfo + α-naphtylamine (D. P. 95942) et aussi de l'éthyl α-naphtylamine; les nuances de ces derniers colorants étant plus vives et plus verdâtres.

Les diazo employés son ceux des :

3-amino-**4**-crésol-**5**-sulfo.
4-chlore **2**-aminophénol-**6**-sulfo.
4-nitro. **4** — —
4-acétamino **4**- — —
2-amino-**1**-phénol-**4**.**6**-disulfo.

Ex. I : 10 kil. de laine sont teints au bouillon avec 0.2 kil. du colorant azoïque obtenu par copulation de l'acide **3**-amino-**4**-crésol-**5**-sulfonique diazoté avec l'éthyl α-naphtylamine, dans un bain de 300 litres d'eau et d'un demi-kil. d'acide acétique à 30 °/₀ ou de 200 grammes d'acide sulfurique concentré. On ajoute ensuite au bain 0.2 kil. de sulfate de cuivre et on continue à faire bouillir encore pendant une demi-heure; on obtient ainsi un bleu marine vif, rougeâtre, d'une grande solidité à la lumière.

Ex. II : 0,2 kil. du colorant obtenu par copulation de l'acide **4**-chlore-**2**-amino-**1**-phénol-**6**-sulfonique diazoté avec l'éthyl α-naphtylamine sont dissous dans 300 litres d'eau chaude et additionnés de 1/2 kil. d'acide acétique à 30 °/₀ et de 0,2 kil. de sulfate de cuivre. Dans le bain ainsi préparé on teint 10 kil. de laine au bouillon pendant une heure et on obtient un bleu marine vif, verdâtre, d'une solidité remarquable à la lumière.

Ex. III : 10 kil. de laine sont teints avec 0,2 kil. du colorant obtenu par copulation de l'acide **3**-amino-**1**-phénol-**4**-**6**-disulfonique avec l'α-naphtylamine en ajoutant 500 grammes d'acide acétique à 30 °/₀; le bain étant épuisé, on ajoute 0,2 kil. de sulfate de cuivre et on continue de faire bouillir encore pendant une demi-heure; la laine teinte prend une nuance bleu marine rougeâtre.

ANTHRACÈNE. — **Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'anthracène et leurs applications en teinture et en impression** [*Badische*] (7e add. 5434 du 9 nov. 1905-10 avr. 1906 au B. F. 349531).

Les colorants formés par l'action des alcalis sur benzanthronequinoléine et les benzanthrones B. F. 349531 et 6e add., traités par les halogènes, donnent des produits halogénés se cuvant mieux.

Ex. I : On suspend 1 kil. de cyananthrène (colorant de benzanthronequinoléine obtenu selon l'exemple 9 du brevet principal) dans 10 kil. d'acide acétique glacial, on ajoute 4 kil. de brome et fait bouillir au réfrigérant à reflux jusqu'à ce que le dégagement d'acide bromhydrique ait cessé On laisse refroidir, on sépare le colorant par filtration, on le lave à l'acide acétique glacial et on fait sécher.

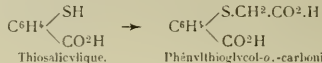
Ex. II : On met 1 kil. de cyananthrène en suspension dans 10 kil. de nitrobenzène et ajoute à la température ambiante 1 kil. de chlorure de sulfuryle. On chauffe ensuite le mélange à 60-70° C., jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. On précipite le cyananthrène chloré en étendant l'alcool, on filtre, lave à l'alcool et sèche.

Ex. III : On suspend 1 kil. de cyananthrène 10 kil. de nitrobenzène et fait passer vers 60-70° C. un courant de chlore sec jusqu'à ce qu'une tâte précipitée par l'alcool donne, avec une solution alcaline d'hydrosulfite, une cuve d'un bleu verdâtre. Ce point atteint, on isole le colorant comme il est indiqué à l'exemple 2.

	Couleur sur coton.
Cyananthrène	Violet bleu.
— bromé (ex. 1)	Bleu violet.
— chloré (ex. 2)	Violet bleu.
— — (ex. 2)	Violet éclatant.
Violanthrène	Violet.
— bromé (ex. 1)	Bleu violet, très bleu.
— chloré (ex. 2)	Violet rouge éclatant.
— — (ex. 3)	Bleu violet, très bleu.

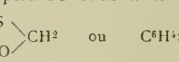
COLORANTS SULFURÉS. — **Procédé de préparation de composés organiques sulfurés et d'utilisation de ces composés pour la production d'une matière colorante rouge** [*Kalle*] (B. F. 359398, 13 nov. 1905-24 mars 1906).

On dissout dans l'eau 15 kil. 4 ac. thiosalicylique avec 36 kil. soude à 40° B., et 9 kil. 5 chloracétique; après un chauffage modéré, il se forme le phénol thioglycol-o.-carbonique :

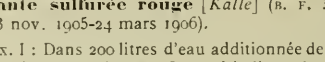


Thiosalicylique. Phénylthioglycol-*o*.-carbonique.

En chauffant ce dernier 1 h., à 170-180° C. avec 5 °/₀ soude caustique et 1 °/₀ d'eau, il se transforme en thioindoxyle carbonique :



lequel, chauffé au réfrigérant ascendant avec de l'acide chlorhydrique (25 kil. pâte renfermant 20 °/₀ de thio, 10 kil. acide), perd CO^2 et donne le thioindoxyle :

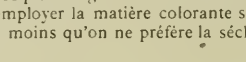


qui, oxydé, fournit un colorant rouge.

Procédé de préparation d'une matière colorante sulfurée rouge [*Kalle*] (B. F. 359399, 13 nov. 1905-24 mars 1906).

Ex. I : Dans 200 litres d'eau additionnée de 12 kil. de lessive de soude à 40° B. on fait dissoudre 75 kil. d'une pâte ayant une teneur en thioindoxyle de 20 °/₀. A cette solution on ajoute d'abord 36 kil. de lessive de soude à 40° B.; puis, à la température ordinaire, on y fait couler une solution de ferricyanure de potassium $K^6Fe^2Cy^{12}$ jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité rouge. Alors on filtre et on lave; on peut employer la matière colorante sous forme de pâte, à moins qu'on ne préfère la sécher préalablement.

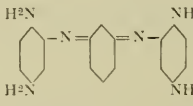
Le colorant doit avoir la composition :



Il est difficilement soluble dans les solvants ordinaires. Les réducteurs le décolorent et le rendent soluble.

Procédé pour la préparation de colorants sulfines noirs [*Cassella*] (H. F. 359674, 30 janv. 1905-2 avr. 1906).

On mélange 100 kil. tétraminodiphénylazophénylène :



avec 100 kil. de soufre et on chauffe ce mélange, dans un four, à 200° C. On pulvérise le produit de la fusion et on l'introduit à la température de 115°, dans trois fois son poids de sulfure de sodium cristallisé fondu. On maintient cette température pendant environ 2 heures, puis on dilue avec de l'eau, on filtre la solution et on précipite le colorant dans le filtrat à la façon habituelle.

Ou : On introduit 40 kil. de tétraaminodiphényl-azophénylène à la température de 120°, dans une fusion polysulfureuse composée de 120 kil. de sulfure de sodium cristallisé et 80 kil. de soufre, puis on chauffe le mélange pendant environ 8 heures dans un four à la température de 200°, jusqu'à ce qu'il soit devenu solide. Le produit ainsi obtenu peut servir directement pour la teinture.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

TEINTURE : PROCÉDÉS. — **Procédé d'obtention de teintures rouges sur fibres animales ou végétales** [*Kalle*] (B. F. 359400, 3 nov. 1905-24 mars 1906).

En chauffant, on réduit le colorant du B. F. 359399, en pâte à 20 %, avec la quantité nécessaire de sulfure de sodium (1) ou d'hydrosulfite et une certaine quantité auxiliaire de lessive de soude. On obtient une solution jaune dorée qui ne s'oxyde, très faiblement d'ailleurs, qu'à la surface par suite de son contact avec l'air. On introduit alors le coton à teindre dans la solution chauffée à environ 80°, et on le teint par déplacements ou bien on l'immerge dans le bain à la température ordinaire. Dans les deux cas, on presse le coton après la teinture, puis on le suspend à l'air, en vue de la réoxydation complète de la matière colorante.

On peut également utiliser la matière colorante dans la cuve de fermentation ou suivant les autres procédés en usage pour l'indigo. La seule condition imposée c'est la réduction préalable de la matière colorante de manière à obtenir une solution de laquelle on puisse de nouveau facilement retirer la matière colorante par oxydation.

Ex. II : On réduit la matière colorante à l'état de pâte par l'hydrosulfite et la lessive de soude; on neutralise la solution obtenue en y ajoutant des acides ou des sels acides, par exemple de l'acide chlorhydrique, acétique ou du bisulfite, ou bien on la laisse faiblement alcaline et on y introduit la laine. Celle-ci a une grande affinité pour le leuco-colorant et quelques brassées suffisent pour produire des teintures saturées, d'un rouge bleuâtre. Pour terminer, on procède comme avec l'indigo.

Ex. III : Par impression, on peut également fixer la matière colorante sur le coton. Les procédés qui conviennent dans ce but, sont ceux dans lesquels la matière colorante est imprimée telle qu'elle, puis réduite et fixée par un traitement ultérieur, ou bien ceux qui utilisent la matière colorante à l'état déjà réduit.

a. *Couleur d'impression.*

350 gr. épaississant de gomme anglaise 3 : 2.
500 — lessive de soude 40° B.
150 — pâte de matière colorante 20 %.
1000

b. *Couleur d'impression.*

400 gr. gomme anglaise 3 : 2.
350 — lessive de soude 40 B.
70 — hydrosulfite NF. (Höchst. Allemagne).
206 — pâte de matière colorante 20 %.
1000

(1) Avant son utilisation il est avantageux d'ajouter un peu de sel de cuisine et de carbonate de soude à la cuve au sulfure de sodium.

c. *Couleur d'impression.*

300 gr. gomme anglaise.
330 — eau.
60 — sulfate de fer.
10 — chlorure d'étain.
300 — pâte de matière colorante 20 %.
1000

Dans le cas *a*) on imprime l'étoffe non préparée ou préparée au sucre de raisin et on sèche. Dans les cas *a*) et *b*) on vaporise pendant 2 à 4 minutes dans l'appareil de Mather et Platt; l'impression est alors devenue jaune, c'est-à-dire que la matière colorante a pris la forme leuco. En vue de la réoxydation de la matière colorante, on lave alors les impressions dans l'eau courante, on acidule faiblement, on lave et on sèche. Dans les cas c) on utilise de la lessive de soude.

Les teintures accusent des nuances d'un rouge bleu pur, qui sont extrêmement résistantes à l'influence de l'eau, des acides, des alcalis, du lavage, foulage, savonnage et de la lumière; ce qui est également remarquable c'est la grande résistance de ces teintures à l'action du chlore.

Production de teintures solides sur tissus [*Badische*] (B. F. 359466, 15 nov. 1905-28 mars 1906).

On empâte lentement et bien régulièrement pour éviter les picots 10 à 200 gr. de colorant avec environ 125 gr. d'épaississant (colle, gomme, etc.), on porte à un litre avec la quantité d'eau nécessaire et passe par une toile fine. On plaque cette couleur à la machine à imprimer et fait sécher, ou bien on foularde et sèche ou enroule directement sans sécher.

L'étoffe ainsi imprégnée passe environ 1/2 heure à 60-65° C. au jigger dans un bain de développement composé d'environ 300 litres d'eau, 7,5 litres de soude caustique à 30° B., et 3 litres d'une solution d'hydrosulfite composée comme suit :

3,3 k. hydrosulfite en poudre conc. B. A. S. F.
25 lit. eau.
1 — 3/4 soude caustique à 30° B.

Ensuite on rince comme il faut, passe rapidement dans un bain acide contenant 2 c. c. 60 d'acide sulfurique à 66° B. par litre, rince à nouveau et savonne au houillon.

Pour des nuances très claires on peut aussi développer en passant une seule fois le tissu plaqué ou foulardé dans un bain d'hydrosulfite et de soude caustique au large.

Procédé et appareil pour décreuser, blanchir et teindre la soie [*Société Schmid Frères*] (add. 5436 du 21 janv. 1905-10 avr. 1906 au B. F. 345173).

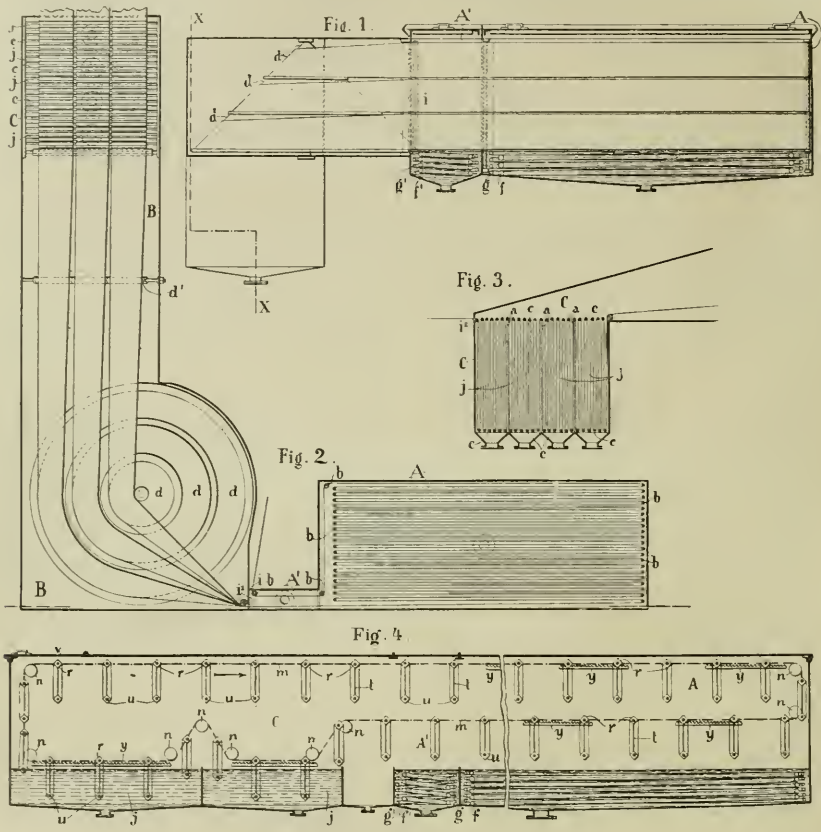
En se référant à l'appareil des figures 1, 2, 3, A désigne une chambre destinée à recevoir à sa partie inférieure le liquide savonneux susceptible d'être chauffé par un serpentin *f*, percé ou non de trous, suivant que l'on veut chauffer par vapeur directe ou par simple contact.

De plus un serpentin *g* percé de trous et alimenté d'air sous pression permet d'injecter au besoin de l'air sous presion dans le liquide savonneux pour favoriser la formation de bulles de savon dans la partie supérieure de la chambre A.

A côté de cette chambre A se trouve une petite chambre A¹ reliant la chambre A à une chambre B reliée elle-même à une chambre de lavage C.

La chambre A¹ est munie aussi d'un serpentin de chauffe f^1 et d'un serpentin g^1 d'injection d'air.

Les chambres A et A¹ renferment des rouleaux verticaux *bb* servant au guidage des pièces de tissus superposées à traiter (3 dans le cas du dessin); la chambre B renferme trois troncs de cône superposés *d*, sur lesquels passent lesdites pièces et servant à faire passer ces pièces de tissus de la position horizontale, c'est-à-dire à les faire tourner de 90°, pour les passer des rouleaux verticaux *b* de la chambre A sur les rouleaux horizontaux *c* de la chambre C divisée par des cloisons *a* en un certain nombre de compartiments *j*.



Appareil pour décreuser et teindre la soie.

Fig. 1 à 3, élévation coupe et plan d'un appareil pour tissus; fig. 4, appareil continu pour écheveaux.

Les pièces de tissus superposées à traiter entrent d'une manière continue par un orifice allongé *i*, ménagé à la paroi latérale de la petite chambre A¹ et bordé de deux lèvres s'appliquant d'une manière élastique contre les deux côtés opposés des pièces de tissus, et circulent sur les rouleaux verticaux *b* de A¹ et de A, au-dessus du liquide savonneux contenu dans A¹ et A, dans la vapeur et la mousse de liquide savonneux remplissant les chambres A¹ et A, qui doivent être convenablement en rapport avec l'atmosphère extérieure, en vue de favoriser la formation de la mousse par de l'air passant du dehors dans ces chambres.

Les pièces de tissus, après avoir circulé dans A en ressortent, en passant par A¹, d'où elles sortent à travers un orifice allongé i^1 dans la chambre B, pour y passer sur les troncs de cône *d* et un rouleau d^1 incliné d'environ 20 degrés sur l'horizontale, et se rendent ensuite aux rouleaux horizontaux *c* de la chambre C, qui font passer lesdites pièces de tissus à travers des bains de lavage contenus dans les compartiments *j*, pour sortir du dernier de ces compartiments par un orifice allongé horizontal i^2 ménagé dans la paroi postérieure de C. Dans cet appareil les pièces de tissus sont déplacées de préférence d'une manière continue, mais elles peuvent aussi seulement y être déplacées par intermittence.

Dans la figure 4 qui est relative à un appareil destiné à traiter, d'une manière continue, des écheveaux, A désigne également une chambre imparfaitement close, recevant à sa partie inférieure un liquide savonneux dans lequel est noyé un serpentin de chauffe f^1 et un serpentin g^1 d'injection d'air. Cette chambre A^1 communique avec une chambre attenante C renfermant des récipients de lavage *j*.

A travers les trois récipients A, A^1 et C s'étendent deux chaînes sans fin *m* passant sur des roues à empreintes *n*... convenablement disposées et combinées avec un dispositif de commande permettant de donner aux chaînes *m* un mouvement de déplacement lent à travers les trois chambres A, A^1, C.

Ces chaînes portent à des espacements convenables des coussinets *o* o^1 (fig. 5, 6, 7, 8 et 9) destinés à recevoir les axes *p* de guindres *r*, comme on le voit aux figures 4 et 9, les coussinets *o* (fig. 5, 8 et 9) de l'une des chaînes étant d'une seule pièce et présentent simplement un orifice circulaire *q*, pour la réception d'une extrémité d'un axe *p* (fig. 4, et 9) tandis que les coussinets o^1 (fig. 6, 7 et 9) de l'autre chaîne sont formés de deux pièces, présentant ensemble l'évidement circulaire pour la réception de l'autre extrémité d'un axe *p*, l'inférieure de ces deux pièces étant fixe, alors que l'autre y est articulée par une extrémité et peut être fixée par son autre extrémité à la pièce inférieure par un verrou amovible *s* (fig. 6).

A chaque axe *p* d'un guindre *r* est suspendu par des bras *t*, l'axe d'un guindre *u* placé directement dessous, à une distance en rapport avec la longueur des écheveaux.

Les écheveaux à traiter sont suspendus à ces guindres *r*, *u*, comme on le voit à la figure 4.

La partie supérieure de la chambre C est munie d'une ouverture *v* susceptible d'être fermée par une porte ou un couvercle, et par laquelle il est possible de placer sur les chaînes *m* une paire de guindres *r u* chargés d'écheveaux de soie, en plaçant simplement les extrémités des axes *p* des guindres supérieurs de chaque paire dans les coussinets *o* o^1 des chaînes sans fin.

Les paires de guindres *r u* chargés de soie, adaptées en *v* aux chaînes sans fin, sont conduites par ces dernières d'abord dans les chambres A^1 et ensuite dans la chambre A, et les écheveaux de soie qu'elles portent sont soumis dans ces chambres, en deux rangées superposées, à l'action de la vapeur et de la mousse de liquide *y* contenues au-dessus du liquide savonneux, pour quitter ensuite la chambre A^1 et se rendre dans la chambre C et y passer successivement à travers deux bacs de lavage *j*.

Au sortir du dernier des bains de lavage, dont le nombre peut être très variable, les écheveaux traités sont conduits vers l'ouverture *v* par où ils sont enlevés par leurs guindres-supports pour être remplacés par d'autres écheveaux placés sur des guindres-supports.

Les axes *p* des guindres *r* sont munis, au moins près d'une de leurs extrémités, de pignons dentés *x* qui, lors du déplacement des chaînes *m*, viennent de temps en temps engrener avec des crémaillères fixes *y*, logées dans les chambres A A^1 C, de manière à faire tourner lesdits autour de leur axe et conséquemment de faire tourner les écheveaux autour de chaque paire de guindres *r u*.

IMPRESSION. — **Procédé de gravure des cylindres de cuivre, servant à l'impression des cretonnes** [*The Calico printers Association L^d*] (B. F. 359759, 24 oct. 1905-4 avr. 1906).

Voici comment on procède pour réaliser l'invention : on prend d'abord un négatif, en demi-teinte, en photographiant un dessin original. On tire ensuite une épreuve de ce négatif, suivant le procédé ordinaire au bichromate et on l'enduit d'encre lithographique grasse, en se servant à cet effet d'un rouleau du genre de ceux dont se servent les lithographes pour préparer les pierres, — rouleau que l'on passe avec soin sur la surface de la planche; le dessin absorbe ainsi une quantité d'encre suffisante pour permettre sa reproduction sur la pierre.

Une fois ce report convenablement fait, on en tire une épreuve sur papier, également à l'encre grasse, en procédant de la manière généralement employée par les lithographes, puis on l'applique sur la surface d'un rouleau de cuivre préparée à l'avance.

Cette préparation de la surface peut être faite en enduisant le cylindre d'une mince couche de bitume ou d'un composé bitumineux. Le report sur le cylindre de cuivre se fait de préférence en frottant sur le dos de l'épreuve après qu'elle a été appliquée sur celui-ci.

Quand le dessin à l'encre grasse a été reporté sur la surface du cylindre de cuivre, on peut graver ce dernier par les méthodes ordinaires à l'acide et au burin, ou suivant l'un seulement de ces procédés. Aux points où ce dessin est appliqué, l'encre grasse dissout le revêtement bitumineux qui se trouve sous le dessin et met à nu, en ces points, la surface du cylindre.

Au lieu de procéder de la manière qui vient d'être décrite, on peut supprimer le report du dessin sur la pierre lithographique. Dans ce cas, on tire, suivant le procédé usuel au bichromate, une épreuve du négatif photographique, sur papier, sur zinc, sur aluminium ou sur toute autre matière flexible convenable, puis on enduit cette épreuve en passant sur sa surface un rouleau chargé d'encre lithographique grasse et douce, comme dans le mode opératoire ci-dessus décrit. On applique ensuite l'épreuve sur la surface préalablement préparée du rouleau de cuivre, de façon à laisser sur ce dernier un report du dessin à l'encre grasse. Le rouleau est alors prêt à recevoir la gravure à l'acide ou au burin suivant le mode d'opération choisi.

Procédé de fabrication de matières colorantes bleues par oxydation sur la fibre [*Meister*] (B. F. 359637, 28 janv. 1905-31 mars 1906).

Exemple I.

20 gr. de tétraméthyldiaminobenzhydrol à 90 % sont dissous au bain-marie avec
10 gr. de *p*.-oxydiphénylamine.
100 c.c. d'acide acétique à 50 %.
30 — d'acide lactique à 50 %, le tout étant introduit en remuant dans
600 gr. d'amidon acide, en ajoutant
10 — de chlorate de soude.
20 c.c. d'eau.
10 — de chlorure d'aluminium à 20 %.
5 — de céro-chlorure 20 %.
195 — eau.
1 k.

Exemple II.

18 gr. de tétraméthyldiaminobenzhydrol technique et
11 gr. de *p.*-aminodiphénylamine sont chauffés avec
100 c.c. d'acide acétique à 80° B., et
36 — d'acide lactique à 50 %: le tout étant remué dans :
600 gr. d'acétate d'amidon, en ajoutant :
14 — de chlorate de soude.
28 c.c. d'eau.
15 — de chlorure d'aluminium de 30° B.
10 — de céro-chlorure de 20 %, et
170 — d'eau.

1 k.

La marchandise imprimée est séchée et vaporisée peu de temps dans l'appareil Mather-Platt ou, pendant une heure, dans un vase sans pression, lavée ensuite et savonnée.

Exemple III.

20 gr. de tétraéthyldiaminobenzhydrol d'environ 90 %.
10 — de *p.*-oxydiphénylamine.
100 c.c. d'acide acétique de 8° B.
50 — d'acide lactique de 50 %.
600 gr. d'amidon acide.
10 — d'acide tartrique.
5 c.c. de céro-chlorure de 43° B.
135 — d'eau.
10 gr. de chlorate de soude.
20 c.c. d'eau.
20 gr. de tannin.
20 c.c. d'eau.

1 k.

La marchandise est imprimée, vaporisée dans le Mather-Platt ou dans un vase clos, passée par un bain d'antimoine, lavée, savonnée et séchée.

Exemple IV.

25 gr. de base leuco du tétraméthyldiamidobenzhydrol avec de la *p.*-oxy- ou *p.*-amidodiphénylamine sont dissous dans
100 c.c. d'acide acétique de 8° B. et introduits en remuant dans
600 gr. d'amidon acide et portés avec
275 c.c. d'eau à

1 k.

La marchandise est imprimée, séchée, passée par un bain de 5 gr. de bichromate de potassium et 3 gr. d'acide sulfurique par litre à environ 60° C., lavée et savonnée.

Exemple V.

A
18 gr. de tétraméthyldiaminobenzhydrol technique et
11 — de *p.*-aminodiphénylamine sont dissous dans
100 c.c. d'acide acétique de 50 % et
30 — d'acide lactique de 50 % et introduits en remuant dans
100 gr. d'eau adragante, 60 gr. par litre.
200 c.c. d'eau.

B
14 gr. de chlorate de soude.
28 c.c. d'eau.
15 — de chlorure d'alumine de 30° B.
10 — de céro-chlorure de 20 %.
400 c.c. d'eau.

Avant l'emploi, verser B dans A et porter à

1 lit.

La marchandise est foulardée, séchée et le bleu est développé par vaporisage pendant peu de temps ou sur cylindre-sécheur ou dans la chambre à oxydation, lavée ensuite et savonnée. Ce procédé s'applique aussi à la fibre végétale ou animale, mais il faut prendre en considération l'action réductrice de la fibre de laine en choisissant la proportion d'oxydants ou la laine peut être chlorée ou acidulée.

On obtient des réserves de la manière usuelle par des agents réducteurs, comme le sel d'étain, le sulfite de potassium, l'hydrosulfite, etc.

Tissu à bordure imprimée [*Chermette*] (B. F. 359409, 13 nov. 1905-26 mars 1906).

L'invention consiste en un tissu portant imprimée sur ou vers ses lisières une bande dorée ou colorée à un ou plusieurs filets avec ou sans réserve permettant l'inscription de signes ou marques quelconques!

Impression de tous dessins, en toutes couleurs, sur peaux de mouton d'agneau, etc. mégies ou tannées [*H. C. P. Sardine*] (B. F. 359381, 20 janv. 1905-24 mars 1906).

L'invention a pour objet un produit nouveau résultant de l'impression, sur les peaux de mouton, d'agneau, de chevreau, etc. mégies ou tannées, de dessins quelconques en toutes couleurs et suivant toutes combinaisons!

Mode de rongeage sur fonds en couleur [*Badische*] (add. 5363 du 21 oct. 1905-27 mars 1906 au B. F. 355117).

On exclut de la couleur les alcalis forts.

Exemple :

400 empois à l'amidon adragante épais (neutre).
400 rongalite C (B. A. S. F.) sont dissous, en chauffant faiblement. On ajoute à froid :
80 sulforicinate de soude à 50 %.
120 solution de citrate de fer — voir plus bas — et
32 solution de nitrite de sodium à 40 %.

1,032

Solution de citrate de fer.

16 chlorure ferrique solide.
48 eau.
32 citrate de sodium en cristaux.
24 glycérine blanche.

120

On imprime, vaporise 3 ou 4 minutes, acide à 1° B. en acide sulfurique ou chlorhydrique avec ou sans addition d'acide oxalique, lave et savonne. Un chlorage ultérieur est superflu.

Perfectionnements aux machines à imprimer sur étoffes ou papiers [*Cia Manra Fluminense*] (B. F. 359677, 21 nov. 1905-2 av. 1906).

L'invention a pour but de permettre d'imprimer à la fois deux bandes de tissu.

Le dessin annexé représente, à titre d'exemple, un mode de réalisation de l'invention appliquée à une machine à imprimer des tissus, pouvant travailler avec deux rouleaux de tissu et munie de quatre cylindres d'impression, dont les deux premiers, par exemple, sont destinés à imprimer la bande de tissu fournie par un des rouleaux, et les deux derniers la bande de l'autre rouleau. Dans ce dessin, la fig. 1 est un schéma représentant, en élévation et en coupe

longitudinale, un ensemble des parties essentielles de la même machine, comprenant : un côté A du bâti général ; le cylindre central de pression B ; les cylindres d'impression 1, 2, 3, 4, qui compriment la bande contre le cylindre B et dont les paliers et autres accessoires ont été enlevés ; le bras de support *a*, appartenant au côté du bâti représenté, muni de douilles 5 et 6, fig. 2, dans lesquelles tournent les axes *c* et *d*, supportant respectivement les rouleaux C et D du tissu à imprimer ; *m* est une barre fixée de manière convenable sur le bras *a* ou soutenue en position de toute autre façon, et qui sert à diriger la bande de tissu *c'* du rouleau C, dans la direction de la bande *d'*, provenant du rouleau D, pour se réunir à cette dernière bande et avancer avec elle sur les barres *n* et *e*, de friction et d'extension, supportées sur les bras *a* et adaptées pour fonctionner de la manière usuelle,

P, fig. 2, est le dispositif de frein usuel appliqué aux rouleaux C et D.

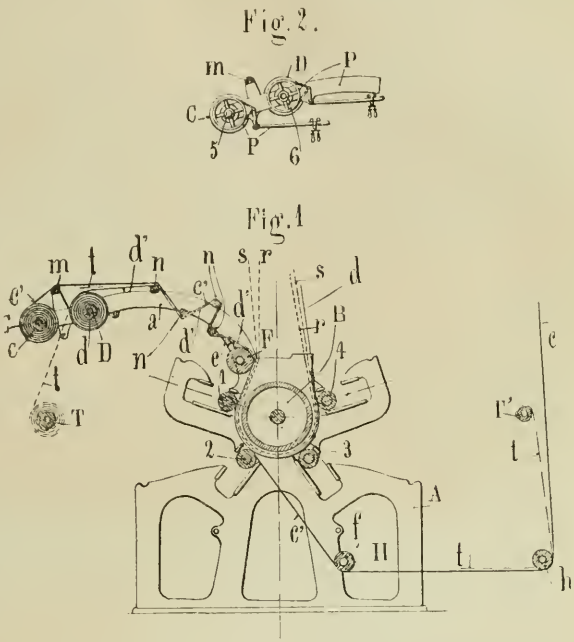
F est le rouleau de direction usuel qui dirige, vers le cylindre de pression, les bandes *c'* et *d'* et les doubliers *r* et *s*.

En abandonnant le rouleau F, la bande *c'* s'applique sur le doublier *s* et avance avec celui-ci sur le cylindre de pression B jusqu'à ce qu'elle dépasse le dernier des cylindres d'impression 4, point où elle s'éloigne du cylindre B et est conduite à l'étuve, par exemple.

A sa sortie du rouleau F, la bande *d'* se présente extérieurement à la bande *c'*, sur le cylindre B, et avance, avec celui-ci et cette bande, jusqu'à ce qu'elle dépasse, dans l'exemple représenté, le cylindre d'impression 2, point où elle est éloignée de la bande *d'* et du cylindre B par le rouleau de direction H, dont l'axe travaille sur des supports convenables *f*, formés, par exemple, sur le bâti ou fixé sur le même. Du rouleau H la bande, guidée par des rouleaux de direction, tels que *h*, se rend à l'étuve.

Quand les bandes *c'* et *d'* sont de largeurs différentes, celle de moindre largeur se dispose de manière à avancer en contact avec le doublier *s* et être, par conséquent, imprimée par les cylindres 3 et 4, tandis que la bande la plus large, recouvrant la première jusqu'à ce qu'elle s'éloigne du cylindre B, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle ait été imprimée par les cylindres 1 et 2, protège cette bande, qu'elle dépasse en largeur, contre le contact avec les cylindres 1 et 2.

Mais, quand les bandes sont de même largeur, comme la bande intérieure ne peut s'ajuster parfaitement, dans le sens transversal, avec la bande extérieure, elle sera susceptible d'être maculée par les cylindres 1 et 2 si on n'employait pour éviter cet inconvénient, un doublier de protection *t* qui avance entre les deux bandes. Ce doublier, fourni à la machine par un rouleau indépendant T, se dirige entre les rouleaux C et D, s'introduit entre les bandes *c'* et *d'* et avance avec la bande *d'* jusqu'à ce que le



Dispositif pour les machines à imprimer sur étoffe ou papier.

même doublier sorte de la machine, pour aller s'enrouler sur un rouleau *ad hoc* T' mis en mouvement par l'axe du cylindre de compression B.

REVUE COMMERCIALE

COMMERCE, EN PRODUITS CHIMIQUES ET MATIÈRES COLORANTES, DE LA ROUMÉLIE ORIENTALE, EN 1904.

Produits chimiques. — En 1904, 263 160 fr. au lieu de 234 693 fr. en 1903. Nos ventes ont eu une très sensible augmentation, de 40 °/₀ supérieures à celles de 1903. Les articles qui ont le plus profité de cette augmentation sont : les sels d'ammoniaque, l'acide tartrique et glycérine.

Tannins et matières tinctoriales, couleurs et vernis. — L'importation de ces articles a sensiblement augmenté, 604 463 fr. en 1904 au lieu de 485 609 fr. en 1903. Nos ventes ont été de 56 °/₀ supérieures à celles de l'année dernière ; les articles qui en ont profité sont : les extraits de bois de campêche, teintures, terres de toutes sortes (ocres), litharge de plomb, d'argent et d'or, cochenille, matières et extraits pour planage et tannage de peaux non dénommées.

IMPORTATION ET EXPORTATION EN TEINTURES ET COULEURS DE LA PROVINCE D'ALICANTE (ESPAGNE) EN 1904.

IMPORTATION.

Extraits pour teintures.

	1904 (Pays réunis).		1903.		1904.	
	Kil.	Pesetas.	Kil.	Pesetas.	Kil.	Pesetas.
Allemagne.	»	»	9.255	9.710	3.420	3.591
Italie.....	»	»	5.091	5.345	34.725	36.461
France....	»	»	800	840	3.157	3.214
	7.038	7.390	15.946	15.903	41.302	43.266

En plus pour 1904 sur 1903. Pesetas 27.363
— — 1902. — 36.876

Couleurs préparées.

	1902 (Pays réunis).		1903.		1904.	
	Kil.	Pesetas.	Kil.	Pesetas.	Kil.	Pesetas.
Italie.....	»	»	400	600	912	1.360
Angleterre.	»	»	219	329	72	108
Allemagne.	»	»	217	325	»	»
France.....	»	»	47	70	645	967
Belgique...	»	»	191	287	»	»
	4.099	4.648	1.074	1.611	1.629	2.443

En plus pour 1904, sur 1903, 832 pesetas.
En moins pour 1904 sur 1902, 2,205 pesetas.

Couleurs en poudre.

	1902 (Pays réunis)		1903.		1904.	
	Kil.	Pesetas.	Kil.	Pesetas.	Kil.	Pesetas.
Angleterre.	»	»	»	»	524	314
Allemagne.	»	»	1.174	704	1.018	710
France....	»	»	24.972	14.983	13.825	8.295
	5.402	3.241	26.146	15.687	15.307	9.219

En moins pour 1904 sur 1903. 6648 pesetas.
En plus pour 1904 sur 1902, 5 978 pesetas.

EXPORTATION.

Cochenille.

France, pas d'exportation en 1902 et en 1903. En 1904, 238 kil., 952 pesetas.

. .

IMPORTATION DES MATIÈRES COLORANTES DU MARCHÉ D'OUBONE (SIAM) EN 1904

Le marché d'Oubone approvisionne non seulement la ville qui compte environ, avec la garnison siamoise, 11 000 habitants, mais encore les régions avoisinantes très peuplées dont le chiffre n'est pas inférieur à 300 000 habitants. Il fournit également le centre commercial de Bassac qui absorbe environ le tiers des marchandises diverses importées à Oubone pour les écouler en grande partie sur la rive gauche du Mekhong.

Commerçants. — Il y a dans la ville d'Oubone trois grandes maisons de commerce, quarante maisons de second ordre et autant de petites boutiques qui achètent sur la place les marchandises qu'elles revendent. On n'y trouve aucune maison européenne ni indienne.

Les Chinois établis sont en grande majorité des métis de Chinois et de Siamoises « luk chin », comme on les appelle dans le pays — fils de Chinois. — Les individus originaires de Chine, et se livrant au négoce, proviennent tous de la province de Tékiou.

Ils jouissent, à Oubone, d'un régime de faveur, comparativement aux autres provinces du Siam et Laos siamois. Depuis plus de douze ans déjà, ils n'ont payé qu'une seule fois la taxe de capitation, qui est de 3 ticaux tous les trois ans (1).

Il n'y a aucune entrave au commerce, qui est absolument libre dans toute la province; pas de patentes, pas de monopoles, pas de fermes, sauf celles de l'opium; pas même de droits intérieurs de circulation ou de consommation sur les produits locaux, comme il en existe notamment à Makheng, Korat et Battambang.

Couleurs d'aniline, Dok Kham farang (siamois), Si Savan farang (laotien). — Cet article est importé pour la plus grande partie par la maison Katz frères à Singapore Pinang et est fabriqué en Allemagne.

Les 100 petites boîtes achetées à Korat 25 ticaux valent 30 ticaux à Oubone en gros, et au détail 1 salung 1 fuong la boîte.

Les couleurs qui se vendent le plus sont : vert foncé (Si Khian, siamois ; Si Sieou, laotien) 10 000 boîtes. Violet (Si muong, siamois. Snit, laotien. Belu ciel (Si, fa siamois; Si le laotien) 500 boîtes.

L'importation augmente chaque année d'une façon considérable.

. .

IMPORTATION, EN TISSUS ET FILS TEINTS OU IMPRIMÉS, AU HARRAR (ÉTHIOPIE) EN 1904.

1° Cotonnades.

B. — **Mousseline de coton**, dite « chache ». Blanche, souple. Vient de Manchester en pièces de 15 et 18 yards; largeur, 0 m. 75.

Prix de la pièce, 1 fr. 50 à 2 fr. 30.

S'emploie pour coiffe et fichus.

Il en est importé pour environ 75 000 fr. par an. (Échantillon n° 3.)

C. — **Calicot blanc**, madapolam, dit « befta » (Échantillons n°s 4, 5 et 6).

La première qualité, en pièces de 2 kil. 350; longueur, 40 yards; largeur, 0 m. 88.

La deuxième qualité, dite « malmali », en pièces de 3 kil. 015; longueur, 40 yards; largeur, 0 m. 91.

La troisième qualité, dite « mahmoudi », en pièces de 1 kil. 895; longueur, 40 yards; largeur, 0 m. 75.

Prix de la pièce, de 10 à 15 fr., suivant qualité.

Il se vend aussi d'autres qualités intermédiaires.

Les calicots sont de provenance anglaise et indienne (Manchester et Bombay). Il s'en vend beaucoup moins à Addis-Abbeba qu'à Harrar où cet article est demandé par la population musulmane.

Ils s'emploient pour doublures et chemises.

L'importation annuelle est d'environ 50 000 fr.

D. — **Drill blanc**, de fabrication américaine et indienne; en pièces de 53 yards environ; poids de la pièce, 4 kil. 850.

Prix, de 25 à 30 fr. la pièce. S'emploie pour chemises et pantalons.

Valeur de l'importation, environ 15 000 fr. par an. (Echantillon n° 7.)

E. — **Pékin**, rayé blanc, de fabrication anglaise, en pièces de 47 yards environ; poids de la pièce, 8 kil. 300, prix de 35 à 40 fr. S'emploie comme l'article précédent.

Valeur de l'importation annuelle, environ 25 000 fr. (Échantillon n° 8.)

(1) Le tical, principale pièce de monnaie courante au Siam et au Laos siamois, en argent du poids de 15 grammes, vaut 60 % de piastre. Il est divisé en 64 « atts » ou sous; le salung vaut 1/4 de tical et 15 % de piastre, le fuong est 1/8 du tical et vaut 8 atts. Sa valeur est de 1 fr. 45 à 1 fr. 50.

F. — **Fantaisie** blanche rayures dite « doria », de fabrication indienne et anglaise, en pièces de 40 yards. Prix de la pièce de 12 à 16 fr. S'emploie par la classe moyenne pour chemises et pantalons.

Valeur de l'importation annuelle, environ 75 000 fr. (Échantillon n° 9.)

G. — **Indiennes**, dites « chite », tissu coton imprimé, de provenance généralement anglaise. Une qualité tout à fait inférieure vient des Indes.

L'indienne anglaise est en pièces de 20, 40, 50 et 60 yards. Poids de la pièce de 50 yards, 2 kil. 500 à 2 kil. 670, largeur de 0 m. 60 à 0 m. 75.

Diverses qualités sont importées.

Prix de la pièce de 5 à 20 fr., suivant qualité et grandeur.

S'emploie comme tentures dans les églises et certaines maisons abyssines.

Les femmes musulmanes dans le Harrar en font des robes.

Il en a été importé pour environ 25 000 fr. (Échantillon n° 10.)

H. — **Andrinople**, vient de Glasgow et de Manchester en pièces de 25 à 70 yards et en diverses qualités.

Poids de la pièce, 1 kil. 918, largeur 0 m. 75. Prix de la pièce de 7 à 20 fr., suivant qualité et grandeur.

Acheté surtout par la population musulmane.

Emploi : tentures, doublures, jupons, vêtements pour enfants.

Valeur de l'importation, environ 10 000 fr. (Échantillon n° 11.)

I. — Parmi les autres cotonnades importées, on peut citer les articles suivants :

Croisé blanc, tissu de coton blanchi, genre madapolam, très ordinaire, fortement gommé.

Ménage, tissu de coton couleur, de diverses qualités, rayures, longueurs et largeurs.

Drill indigo et d'autres drills en couleur.

Nansouk et mull blanc, tissu blanc, fin, d'une qualité supérieure à la mousseline.

Serviettes et essuie-mains, dont l'usage est fort peu connu en Abyssinie.

Brillanté, coton blanchi, dit « damas », pour chemises.

Italienne noire, satin coton, imitant le satin de Chine en laine, ou le satin mixte, soie et coton. Pour burnous à l'usage des gens peu aisés.

Fancis, tissu coton blanchi et à jour.

Percale bleue, à l'usage de la population musulmane du Harrar.

Mercered, tissu coton croisé, couleur. Les nuances sont le vert, le jaune, le rouge, le bleu et le violet. Pour doublures, vêtements et tentures.

L'importation annuelle pour tous ces articles et d'autres encore de moindre importance peut être évaluée à 50 000 fr.

M. — **Coton en écheveau**, aux quatre couleurs suivantes : rouge, jaune, vert, bleu. Le blanc est filé dans le pays.

S'emploie pour garnir les « chammas » et chemises de coton blanc de fabrication abyssine, et pour faire les rayures dans les tissus indigènes.

Provenance anglaise et indienne.

Valeur de l'importation annuelle, environ 100 000 fr. (Échantillon n° 14.)

N. — **Fil à coudre**, de provenance anglaise, sur bobines de 400 yards, généralement blanc. Les couleurs ne sont presque pas demandées.

O. — **Velours coton**, français, anglais et allemand. Jaune, vert, rouge, violet. S'emploie pour vestons, gilets, garniture de fourreaux, gaines, ceintures, etc.

(Échantillon n° 15.)

Une autre qualité, le velours pékin anglais, en pièces de 20 yards environ, s'emploie pour chemises de cérémonie. (Échantillon n° 16.)

Importation totale pour environ 5 000 fr. par an.

2° Lainages.

Cet article est peu importé en Abyssinie. Le drap noir (échantillon n° 17) pour les burnous et le drap rouge pour les doubler sont les plus connus. On fait aussi en drap rouge, des tapis et des housses pour les selles des chefs abyssins.

Provenance française, anglaise, allemande et belge.

Valeur de l'importation annuelle, environ 15 000 fr.

On importe également, en très petite quantité, du satin de Chine et du mérinos.

3° Soieries.

Les soieries de provenance française tiennent le premier rang.

Les principaux articles sont les suivants :

A. — **Brocart de Lyon**, dit « Arcazabo »; en pièces de 50 mètres environ, vert, rouge, jaune, bleu et violet. (Échantillon n° 18.)

B. — **Brocart de Bombay**, moins estimé que le précédent, mais se vendant couramment. (Échantillon n° 19.)

C. — **Satin rayé de Lyon**, dit « Abdallah Khani », en pièces de 10, 40 et 50 mètres, de diverses largeurs, généralement 0 m. 50.

Un article pareil est importé de Turquie, mais il est moins apprécié. (Échantillon n° 20.)

D. — **Satin rayé de Bombay**, en pièces de 5 mètres (mesure d'une chemise d'homme).

Se vend moins cher que le précédent, étant de qualité inférieure. (Échantillon n° 21.)

E. — **Satin uni**, tramé coton, dit « Atlas » et « bagdadi » de provenance généralement française, en pièces de 25 à 30 mètres; largeurs diverses, la plus courante est de 0 m. 50.

Couleurs diverses; les plus recherchées sont le vert, le jaune et le rouge. Il s'en vend aussi en bleu, violet et blanc. (Échantillon n° 22.)

F. — **Satin duchesse**, noir, lisières blanches, tout soie; pour burnous. De provenance généralement française. L'article de Lyon est le plus demandé.

En pièces de différentes longueurs et largeurs. Les plus courantes sont de 40 à 60 mètres de longueur, sur 0 m. 60 de largeur. (Échantillon n° 23.)

La duchesse mixte soie et coton est également importée, mais peu recherchée.

G. — **Moire**, dite « garmassaud », tissu mixte, soie et coton, importé généralement des Indes, en pièces de 6 mètres de longueur sur 0 m. 70 de largeur.

S'emploie pour doublures, chemises, gilets et burnous.

H. — **Gros grain et armure.** — Tissus, soie pure, en pièces de 30 à 50 mètres de longueur sur 0 m. 60 de largeur, de provenance française.

On en fait des burnous.

I. — **Damas**, tissu tout soie damassée, article riche, en divers dessins et couleurs, notamment en blanc. De provenance française: en pièces de 30 à 50 mètres, sur 0 m. 56 de largeur.

On en fait des chemises pour hommes et pour femmes.

J. — **Pékin blanc**, tissu tout soie ou mixte, soie et coton, entièrement blanc avec rayures blanches,

de provenance française : en pièces de 30 à 50 mètres de longueur, sur o m. 52 de largeur.

S'emploie comme le précédent.

K. — **Velours**, en abyssin « kafaïe ». De provenance française et suisse, en pièces d'environ 30 mètres de longueur et généralement, de o m. 46 de largeur.

En diverses qualités et couleurs. Tout soie et soie et coton.

Pour gilets, fourreaux, gaines, ceintures et vestons.

L. — **Soie floche**, en écheveau. Les couleurs demandées sont le rouge, le jaune, le vert, le violet et le bleu.

S'emploie pour broderie et couture. Cet article vient de France, de Suisse, d'Italie, d'Allemagne, des Indes, d'Égypte et de Syrie.

La qualité des échantillons se vend de 1 fr. 10 à 1 fr. 25 l'okiette.

Il se vend aussi des qualités inférieures à 1 fr. 10, 1 fr. 25 les 2 okiettes. (Échantillons n° 24.)

La valeur annuelle des soieries importées par le Harrar est d'environ 150 000 fr. Mais l'importation de ces articles augmenterait dans de sérieuses proportions si l'usage en devenait libre dans le pays. Actuellement le port de vêtements de soie n'est permis qu'aux Abyssins à qui l'empereur, un ras ou un autre chef de moindre rang — à ce autorisé dans des limites déterminées — a donné une chemise de soie.

L'octroi de cette marque de distinction à un Abyssin implique pour sa femme le droit de jouir du même privilège. Toutefois dans la pratique, les vêtements de soie — pour le sexe féminin — ne sont portés que par les femmes des grands chefs, les chanteuses, les danseuses et les femmes légères.

Note. — Les échantillons cités dans ce rapport peuvent être examinés à l'*Office du commerce extérieur*, 3, rue Feydeau, Paris.

. .

IMPORTATION DES TISSUS TEINTS OU IMPRIMÉS DU MARCHÉ D'OUBONE (SIAM) EN 1904

Étoffes à fleurs (Phâ dok). — Les étoffes légères à fleurs, peu solides mais à jolis dessins, sont très prisées par les Laotiens.

Les phâ lai (siamois) — en laotien phâ dok — à fond blanc et fleurs ou dessins de diverses nuances, s'importent en trois qualités.

La première vaut 7 t. 2 salungs la pièce de 24 yards à Korat, 8 t. 2 salungs à Oubone où on la revend 1 salung 1 fuong au détail (le yard) ; la deuxième 6,7 ticaux et la troisième 3 t. 1 salung et 4 ticaux.

Le marché d'Oubone écoule environ 150 pièces des deux premières qualités et 400 de la troisième.

Le « phâ dok luong », étoffe à fond jaune avec fleurs et dessins de couleurs variées, a aussi beaucoup de succès. Il s'en vend environ chaque année 600 pièces de 24 yards, coûtant 4 t. 3 salungs à Korat et 6 ticaux à Oubone où elle vaut o t. 15 atts le yard au détail. Un tiers redescend sur Bassac.

Au dire des commerçants, le Laotien n'est pas du tout hostile aux nouveautés, à condition cependant que les prix soient à peu près égaux à ceux des articles qui se sont vendus les années précédentes. Les industriels fabricants n'ont changé jusqu'à présent que le type des toiles blanches, ce qui importe fort peu à l'acheteur. Les indiennes à dessins variés et très voyants, de tissu très lâche et sans aucun apprêt, se vendaient bien, ainsi que les mousselines, les zéphirs côtelés à rayures de couleur. D'après les Chinois, la qualité du tissu est complètement à dédaigner pourvu que les dessins *frappent l'œil indigène* agréablement par le coloris et l'originalité du dessin.

Langoutis (Pha phu'n) (Pha lai). — Les langoutis de coton sortent des manufactures de Birmingham et de Bombay ; ils constituent une partie du vêtement siamois et se divisent en « pha pheun » ou langoutis d'une seule couleur de $2^{m},60 \times 0^{m},80$ et « pha lai » (siamois) langoutis à fleurs à couleurs variées, de même dimension.

On vend à Oubone deux qualités de « pha pheun ». La première vaut 10 salungs pièce à Korat et 3 ticaux à Oubone ; la seconde 2 ticaux pièce à Korat et 2 ticaux 2 salungs à Oubone. Vente totale, environ 100 pièces de première qualité et 200 de la seconde.

Il y a également deux qualités de « pha lai » valant : l'une 2 ticaux pièce à Korat et revendue 2 t. 2 salungs, et l'autre 15 ticaux les 20 pièces revendues 1 tical chacune. On importe de Korat environ 60 « pha lai » de la première catégorie, et 1 000 de la seconde.

Pha Sarong. — Les « pha sarong » en couleur qu'on coud en forme de jupe valent à Korat 19 ticaux les 20 pièces de première qualité, revendues 5 salungs pièce et 15 ticaux les 20 sarongs de deuxième qualité que les Laotiens achètent 1 t. 1/2 pièce.

Vente approximative, environ 300 pièces.

Écharpes en soie pour femmes. — Les femmes laotiennes achètent, pour s'en faire des écharpes, de la soie jaune orange valant, à Korat, 10 ticaux le rouleau de 16 yards et qui se revend 1 tical le yard.

Écharpes d'hommes. — Les hommes portent de préférence comme écharpes, qu'ils s'enroulent autour de la taille, des « pha khama » mesurant $2^{m},50 \times 0^{m},50$ et valant 2 salungs pièce à Korat et revendues 2 salungs 1 fuong.

. .

PROPOSITIONS DE TARIFS SOUMISES A L'HOMOLOGATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS.

3 d. — Est, État, Nord, Orléans, Ouest, Paris-Lyon-Méditerranée et Ceintures. — Insérer aux tarifs spéciaux communs P. V. n°s 117 et 126, les dispositions suivantes :

Extraits liquides de châtaignier, de chêne, de hemloch ou de quebracho, en fûts.

D'une gare quelconque à une gare quelconque des réseaux de l'Est de l'État, du Nord, d'Orléans, de l'Ouest, de Paris-Lyon-Méditerranée et des Ceintures, en empruntant au moins deux desdits réseaux.

Prix par 1 000 kilog. des barèmes dont les bases sont indiquées ci-après, à augmenter des frais de gare ; le chargement et le déchargement doivent être effectués par les expéditeurs et par les destinataires.

a) Par wagon chargé d'au moins 5 000 kilog. ou payant pour ce poids.

Jusqu'à 300 kilom., 15 fr.

Pour chaque kilom. en excédent au delà de :

300 jusqu'à 500 kilom., 25 millimes.

500 kilom., 15 millimes.

b) Par expédition de deux wagons ou plus chargés au minimum de 8 000 kilog. chacun ou payant pour ce poids.

Jusqu'à 400 kilom., 17 fr. 50.

Pour chaque kilom. en excédent au delà de :

400 jusqu'à 500 kilom., 15 millimes.

50 kilom., 1 centime.

3 b. — Fûts en bois ayant servi ou devant servir aux transports d'extraits liquides de châtaignier, de chêne, de hemloch ou de quebracho effectués aux prix et conditions des tarifs spéciaux communs P. V. nos 117 et 317, par wagon chargé d'au moins 2 000 kilog. ou payant pour ce poids.

D'une gare quelconque à une gare quelconque des réseaux de l'Est, de l'État, du Nord, d'Orléans, de l'Ouest, de Paris-Lyon-Méditerranée et des Ceintures, sous conditions d'un parcours d'au moins 300 kilom. ou payant pour cette distance, en empruntant au moins deux desdits réseaux.

Prix par 1 000 kilog. du barème dont les bases sont indiquées ci-après, à augmenter des frais de gare; le chargement et le déchargement doivent être effectués par les expéditeurs et par les destinataires.

Jusqu'à 300 kilom., 23 fr. 50.
Pour chaque kilom., en excédent au delà de :
300 jusqu'à 400 kilom., 65 millimes.
400 jusqu'à 500 kilom., 5 centimes.
500 jusqu'à 600 kilom., 4 centimes.
600 jusqu'à 800 kilom., 3 centimes.
800 jusqu'à 1 000 kilom., 2 centimes.
1 000 kilom., 1 centime.

BIBLIOGRAPHIE

L'APPAREILLAGE MÉCANIQUE DES INDUSTRIES CHIMIQUES, adaptation française de l'ouvrage de A. Parnicke, par Em. CAMPAGNE, ingénieur-chimiste. Un vol. in-8 de 356 pages, avec 298 fig. Broché : 12 fr. 50; cartonné : 14 fr. (H. Dunod et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe).

M. Campagne a pensé qu'il serait utile de rassembler les renseignements généraux concernant les appareils et le matériel spécial aux industries chimiques. Et cela d'autant plus qu'il n'existe pas en français d'ouvrage de ce genre et que ces données, éparses dans les catalogues de constructeurs et les articles de revues techniques, ne peuvent être réunies qu'au prix d'une grande perte de temps.

Ce nouvel ouvrage reproduit les dispositions principales de l'ouvrage publié en Allemagne par Parnicke et intitulé : *Die maschinellen Hilfsmittel der chemischen Industrie.*

L'ouvrage de Parnicke ne renfermant guère que des descriptions d'appareils de construction allemande, M. Campagne s'est efforcé de leur substituer, toutes les fois que cela lui a été possible, des appareils similaires d'origine française.

. .

ACCIDENTS DU TRAVAIL, *loi du 9 avril 1898, modifiée par celles de 1902 et 1905, règlements, commentaire pratique et revue de jurisprudence*, par Amédée MOURRAL, conseiller à la cour d'appel de Limoges, avec la collaboration de A. Berthiot, inspecteur du travail dans l'industrie. 2e édition. Un vol. gr. in-8 de XI-320 pages. Prix : 5 fr. (H. Dunod, et E. Pinat, éditeurs, 49, quai des Grands-Augustins, Paris, VIe).

Laissant de côté les considérations économiques, les questions de pure théorie, MM. Mourral et Berthiot se sont bornés à indiquer, dans ce livre, d'une façon aussi concise et aussi complète que possible, l'état actuel des conditions d'application de cette loi.

Le texte voté par les Chambres présente des lacunes et des obscurités sur lesquelles les tribunaux ont eu à s'expliquer. Bien qu'elles soient parfois contradictoires, les décisions rendues sont cependant assez nombreuses pour qu'il soit possible de déterminer le courant que paraît devoir suivre la jurisprudence.

De plus, d'importantes modifications ont été apportées à loi du 9 avril 1898 par celle du 31 mars 1905. Enfin la Cour de cassation, continuant son œuvre d'interprétation, a définitivement tranché certaines controverses qui divisaient encore les cours et les tribunaux.

Ainsi les auteurs rapportent plus de 1.500 décisions judiciaires. Leur volume renferme des tableaux, des infirmités permanentes, d'après les experts médicaux les jurisprudences française et étrangères, qui constituent un véritable barème d'évaluation de ces infirmités.

. .

FABRICATION DE LA FÉCULE ET DE L'AMIDON, d'après les procédés les plus récents, par J. FRITSCH, ingénieur-chimiste. 2e édition, revue et augmentée. 1 vol. in-8, 400 pages et 105 gravures dans le texte. Prix broché : 7 fr. 50. (Librairie Rousset, 1, rue Casimir-Delavigne, Paris, VIe.)

L'ouvrage est divisé en deux parties : la première traite de la fabrication de la fécule, la seconde de celle de l'amidon.

L'étude des matières premières et leur transformation successive depuis leur entrée à l'usine jusqu'à la sortie des produits achevés, font l'objet de descriptions claires et précises. Chemin faisant l'auteur signale un à un les nombreux perfectionnements de détail réalisés depuis sa première édition, et dont l'ensemble constitue le progrès.

La question des résidus joue un grand rôle dans l'industrie moderne, leur utilisation rationnelle est souvent un facteur important de prospérité ; la question des pulpes et des drèches est, elle, traitée avec ampleur. La conservation, la dessiccation, la valeur alimentaire et le mode d'emploi de ces résidus sont exposés avec une documentation abondante ; le fabricant et le cultivateur y puiseront des renseignements pratiques du plus haut intérêt.

. .

DIE ANILINFARBEN UDN IHRE FABRIKATION, von Dr K. HEUMANN (IVe partie). Herausgegeben, von Dr Gustav Schultz, professor an der Königlichen technichen hoch schule in München. 1 vol. allant de la page 1943 à la page 2595. Prix : 50 marks. (Braunschweig. Verlag von F. Vieweg und Sohn, 1906.)

Ce volume comprend des tableaux donnant la constitution d'un certain nombre de couleurs azoïques. Les brevets allemands relatifs à ces mêmes couleurs (nos 123691 à 162180, 30 août 1904). Les couleurs azoïques s'appliquant à la laine et à la fabrication des laques.

Viennent ensuite les listes des brevets américains, anglais, français, autrichiens, italiens et espagnols, cités dans les IIIe et IVe parties de l'ouvrage. Un index alphabétique très complet, termine le volume.

JUBILÉ W.-H. PERKIN

Auteur de la Mauvéine, première matière colorante dérivée du goudron de houille.

Une réunion de savants et d'industriels de la Grande-Bretagne, tenue à Londres sous la présidence du lord Maire, a décidé de fêter, en la personne de M. William Henry Perkin, auteur de la mauvéine, le cinquantenaire de la création de l'industrie des matières colorantes dérivées du goudron de houille.

On se propose de faire une souscription à l'effet :

1° D'offrir, au jubilaire, son portrait à l'huile, peint par un des meilleurs artistes, portrait qui deviendrait, après sa mort, la propriété de la nation ;

2° De faire exécuter son buste en marbre, qui serait placé dans le local de la Société chimique de Londres ;

3° De constituer « un fonds de recherches Perkin » en vue de provoquer et subventionner des études originales, fonds qui serait administré par la même Société.

Le développement considérable qu'a pris l'industrie des colorants dans les différents pays, à partir du jour où M. W. H. Perkin a produit la mauvéine, la part importante qui en revient, dès le début, à nos chimistes et à nos industriels, l'influence féconde qu'ont exercée sur les progrès de la science, ainsi que sur ceux de la teinture et de l'impression, les découvertes qui se sont succédé dans ce domaine depuis cinquante ans, nous ont fait penser qu'il y avait lieu de répondre favorablement à l'invitation que le Comité anglais nous a adressée de vouloir bien lui donner notre concours et de participer à cette manifestation.

La découverte de M. W. H. Perkin marque, en effet, une date dans l'histoire des colorants dérivés du goudron de houille, et il est juste de la commémorer.

Les souscriptions seront reçues par tous les membres du Comité et seront centralisées entre les mains de M. Brochet, Secrétaire du Comité, 10, rue Vauquelin, Paris.

Comité :

M. BERTHELOT, de l'Académie française, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, *Président d'honneur.*

M. A. Haller, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, *Président.*

M. A. Gautier, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté de Médecine de Paris.

M. G. Lemoine, Membre de l'Institut, Professeur à l'École Polytechnique, Paris.

M. H. Moissan, Membre de l'Institut, Professeur à la Sorbonne, Paris.

M. L. Troost, Membre de l'Institut, Professeur honoraire à la Sorbonne, Paris.

M. G. Arth, Directeur de l'Institut chimique de la Faculté des Sciences de Nancy.

M. Barbier, Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon.

M. Baubigny, Docteur ès sciences physiques.

M. A. Béhal, Professeur à l'École de Pharmacie, Paris.

M. L. Boutroux, Professeur à la Faculté des Sciences de Besançon.

M. L. Bouveault, Professeur adjoint à la Sorbonne.

M. A. Buisine, Directeur de l'Institut de Chimie de la Faculté des Sciences de Lille.

M. R. Engel, Professeur à l'École Centrale des Arts et Manufactures.

M. De Forcrand, Correspondant de l'Institut, Directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Montpellier.

M. Gayon, Correspondant de l'Institut, Doyen de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

M. Ch. Girard, Directeur du Laboratoire Municipal de Paris.

M. Hanriot, Professeur à l'École de Physique et de Chimie à la Faculté de Médecine de Paris.

M. E. Jungfleisch, Professeur à l'École Supérieure de Pharmacie et au Conservatoire des Arts et Métiers de Paris.

M. Ch. Lauth, Chimiste Manufacturier, Administrateur honoraire de la Manufacture de Sèvres, Directeur honoraire de l'École de Physique et de Chimie de la Ville de Paris.

M. Léon Lefèvre, Directeur de la *Revue générale des Matières colorantes.*

M. Lespieau, Maître de Conférences à l'École Normale Supérieure.

M. E. Nœlting, Directeur de l'Ecole de Chimie de Mulhouse.

M. Pascalis, Président de la Chambre syndicale des Produits chimiques.

M. Poirrier, Sénateur, Manufacturier à Saint-Denis.

M. Prud'homme, Chimiste Manufacturier, ancien élève de l'École Polytechnique.

M. A. Recoura, Doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble.

M. P. Rivals, Professeur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Marseille.

M. A. Rosenstiehl, Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

M. P. Sabatier, Correspondant de l'Institut, Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse.

M. A. Scheurer, Manufacturier à Thann.

M. L. Vignon, Professeur de Chimie industrielle à la Faculté des Sciences de Lyon.

M. Brochet, Chef des travaux à l'École de Physique et de Chimie, *Secrétaire du Comité.*

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Ed. Crete, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue.*

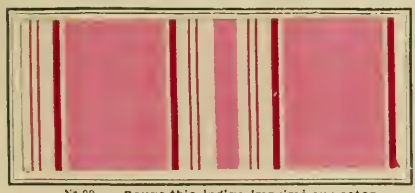
N° 94. — Bordeaux α-naphtylamine rongé en blanc, procédé P. Wilhelm. (Manufacture N.-N. Konchine.)

N° 95. — Bordeaux α-naphtylamine, rongé en blanc, procédé P. Wilhelm, avec noir d'aniline.

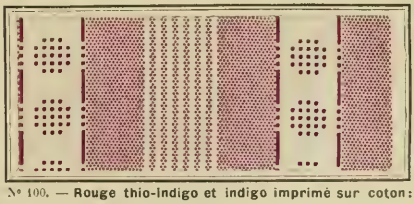
N° 96. — Puce benzidine, rongé en blanc, procédé P. Wilhelm

N° 97. — Rouge thio-indigo sur laine.

N° 98. — Rouge thio-indigo et indigo sur laine.



N° 99. — Rouge thio-indigo imprimé sur coton.



N° 100. — Rouge thio-indigo et indigo imprimé sur coton: Rouge thio-indigo. (Inventeur P. Friedländer, Kalle et Cie, fabricants.)

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 115. — Tome X — 1er Juillet 1906

ENLEVAGES BLANCS ET COLORÉS SUR BORDEAUX A L'α-NAPHTYLAMINE (1)

Par M. Paul WILHELM.

I. — Avec l'hydrosulfite sec.

L'hydrosulfite sec de la B. A. S. F. employé en milieu neutre, par exemple en présence de dextrine et de glycérine, ne ronge que très imparfaitement le bordeaux à l'α-naphtylamine. Cependant j'ai observé que par l'addition de certains colorants basiques on obtenait des enlevages colorés très vifs, ce qui m'a amené à conclure que les colorants en question devaient exercer une action catalytique favorisant l'enlevage. La couleur type est composée comme suit :

300 hydrosulfite sec de B. A. S. F.
150 glycérine ; broyer jusqu'à consistance impalpable, puis verser dans
125 dextrine.
125 glycérine.
Dissoudre :
50 eau.
Ajouter la solution de
30 matière colorante dans
75 phénol, puis
75 tannin dissous dans
75 glycérine.
1000

Les bleus se font avec le bleu thionine ou l'aetzmarineblau S. de Farbwerke, le jaune à l'auramine, le rose à la rhodamine 6 G., le vert avec un mélange d'auramine et de bleu thionine. Quant au blanc, il est fait d'après la recette suivante :

200 dextrine.
250 soude caustique à 40° B.
Dissoudre, puis ajouter
550 broyé d'hydrosulfite à la glycérine à 66 %.

Après l'impression, vaporiser 4 minutes, passer en émétique et savonner au large.

Ce procédé a l'inconvénient de ne pas donner de résultats réguliers. L'hydrosulfite contenu dans la couleur à l'état non dissous, se met peu à peu dans la gravure malgré la perfection du broyage, et les enlevages diminuent de vivacité au fur et à mesure du travail.

II. — Enlevage à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

L'hydrosulfite de soude formaldéhyde imprimé sur tissu teint en bordeaux à l'α-naphtylamine et soumis au traitement employé pour les enlevages sur rouge paranitraniline ne donne de cette manière qu'un demi-rongeant. Cependant, en présence de certaines matières colorantes et en se mettant dans des conditions particulières, on peut obtenir un enlevage parfait. Les matières colorantes ajoutées semblent exercer une action essentiellement catalytique car il suffit pour certaines d'entre elles d'en ajouter une quantité minime pour produire l'enlevage.

Les colorants qui possèdent cette propriété au degré le plus élevé sont la sétopaline de Geigy et la nitroalizarine.

Le blanc peut s'obtenir soit par la sétopaline, soit avec la nitroalizarine, mais dans des conditions différentes pour chacune de ces matières colorantes. La nitroalizarine demande une addition de soude ou de potasse caustique et un vaporisage aussi sec que possible, tandis que la sétopaline agit le mieux en milieu faiblement acide et en présence d'une certaine quantité d'humidité qui s'obtient en ajoutant de la glycérine à la couleur. Le meilleur épaississant pour le blanc à la nitroalizarine est l'eau de gomme dure, et pour le blanc à la sétopaline l'eau d'adragante :

Blanc A.

360 eau d'adragante ; y ajouter la solution de
10 sétopaline dans
40 phénol et
150 glycérine : puis dissoudre à 45° R.
450 hydrosulfite N. F. de Farbwerke.

(1) Procédés de la manufacture d'indienne N. N. Konchine, à Serpoukhoff, trouvés et mis en pratique par M. Paul Wilhelm.

Le phénol agit probablement comme acide faible; sans phénol le blanc est beaucoup moins bon.

Blanc B.

200 eau de gomme dure 33 % .
60 eau.
500 hydrosulfite NF de Farbwerke.
Dissoudre à 45° R., puis ajouter à 25° R. :
70 nitroalizarine 20 % à froid.
200 potasse caustique à 50° B.

Après l'impression, vaporiser 4 minutes au Mather-Platt avec vapeur directe comme pour l'article rouge paranitraniline rongé, mais en ayant soin de ne pas employer de vapeur surchauffée pour le blanc de la sétopaline. Au sortir de la boîte le blanc à la nitroalizarine doit avoir une coloration jaune vif et celui à la sétopaline une teinte légèrement bleue, la sétopaline étant presque complètement transformée en un produit incolore et qui ne se recolore plus à l'air ou par les oxydants. Un léger savonnage suffit dans les deux cas pour rétablir le blanc. La couleur à la sétopaline donne un meilleur blanc et est d'un emploi plus facile que la couleur à la nitroalizarine; en outre, elle permet l'emploi simultané du noir d'aniline, ce qui présente des difficultés avec le blanc à la nitroalizarine, les vapeurs acides dégagées au vaporisage par le noir d'aniline nuisant à la pureté du blanc en neutralisant une partie de la potasse caustique.

Le blanc à la nitroalizarine peut aussi se préparer à l'hydrosulfite NF concentré en en prenant la moitié; par contre, avec la sétopaline, j'ai obtenu de mauvais résultats, probablement parce que l'hydrosulfite concentré exerce une action trop énergique sur cette matière colorante et la transforme en un corps qui n'a plus d'action catalytique; en présence d'un excès de tannin la sétopaline offre moins de prise à l'action de l'hydrosulfite concentré et l'enlevage réussit. J'ai tiré parti de cette observation dans la préparation des enlevages colorés. Par contre, l'hydrosulfite NF concentré donne avec certaines matières colorantes de meilleurs résultats que l'hydrosulfite NF ordinaire; ainsi la nitroalizarine, qui n'agit presque pas en milieu neutre avec l'hydrosulfite ordinaire, donne avec l'hydrosulfite concentré un blanc qui bien qu'insuffisant pour être employé comme tel peut servir à la préparation d'un jaune en ajoutant à la couleur de l'auramine. La rhodamine 6G exerce sur l'hydrosulfite concentré une action catalytique suffisante pour ronger complètement le bordeaux même à la proportion de 4 gr. par kil., ce qui permet d'obtenir des roses foncés et clairs. Enfin la même action se manifeste avec le jaune d'acridine, mais d'une manière moins énergique; cependant, en portant la durée du vaporisage à 6 minutes, l'enlevage est complet et on obtient un jaune dont la teinte verdâtre peut être facilement corrigée par addition d'une faible quantité de rhodamine 6G, ce qui favorise en même temps le rongeage.

Pour ces trois matières colorantes, de même que pour la sétopaline, l'humidité et par conséquent la présence de glycérine dans la couleur est nécessaire.

Les bleus s'obtiennent en ajoutant à la couleur à la sétopaline de l'aetzmarineblau S de Farbwerke pour les foncés et du bleu thionine pour les clairs; les olives se font également à la sétopaline par des mélanges d'aetzmarineblau S et d'auramine et les verts par des mélanges de bleu thionine et d'auramine.

Quant aux roses et aux jaunes, leur préparation ressort de ce qui a été dit plus haut.

Bleu A.	*Bleu B.*	
15	1	Aetzmarineblau S.
15	2	bleu thionine O.
4	4	sétopaline.
400	400	eau d'adragante.
200	200	glycérine; dissoudre en chaudière. Ajouter la solution de
200	200	hydrosulfite NF concentré dans
100	100	eau ; ajouter
10	10	formaldéhyde.
15	15	acide acétique, puis à froid
60	15	tannin dissous dans
40	20	eau.

Rose A.	*Jaune A.*	
30	0,6	rhodamine 6G.
»	40	jaune d'acridine.
400	400	eau d'adragante.
200	150	glycérine blanche.
250	250	hydrosulfite NF, concentré.
12	12	formaldéhyde.
20	20	acide acétique, puis à froid
90	100	tannin.
60	75	eau.

Jaune B.

25 auramine.
200 glycérine blanche.
180 eau d'adragante; dissoudre, puis verser sur le mélange
180 eau d'adragante et
80 nitroalizarine 20 % , ajouter
220 hydrosulfite NF concentré; dissoudre à 45° R., ajouter à 35° R.
12 formaldéhyde et
20 acide acétique; à froid
50 tannin dissous dans
40 eau; puis
50 ricinoléate de soude à 50 % d'acide ricinoléique.

Après l'impression, les pièces imprimées avec le blanc à la sétopaline et les enlevages colorés ci-dessus sont vaporisées de 4 à 5 minutes, puis passées en émétique et savonnées au large 2 minutes à 65° R. Les roses ont, après savonnage, une teinte fortement violacée qui disparaît par un léger chlorage au tambour. Toutes les couleurs se conservent bien et se travaillent facilement.

La teinture des pièces en bordeaux à l'α-naphtylamine doit être faite en employant la préparation en naphtol suivante :

25 β-naphtol.
500 eau.
45 soude caustique à 22° B.
50 ricinoléate de soude à 50 % d'acide ricinoléique; dissoudre, ajouter à froid la solution suivante :

3	émétique.
100	eau.
20	glycérine.
10	soude caustique à 22° B.; mettre à
1000	

Passer en α-naphtylamine diazotée, déverdir 1/2 minute, laver et sécher.

L'addition de ricinoléate de soude au bain de naphtol est indispensable; sans cette addition, tous les rongeants donnent de mauvais résultats, sauf le blanc à la nitroalizarine.

Les mêmes couleurs peuvent aussi servir à ronger le puce à la benzidine.

Le présent travail modifie et complète les premiers résultats consignés dans les plis cachetés 1553, 1560, 1565, 1566, 1570, 1581, et 1594 déposés à la Société Industrielle de Mulhouse.

ANNEXE

PLIS CACHETÉS DÉPOSÉS PAR M. PAUL WILHELM

ENLEVAGES COLORÉS sur bordeaux α-naphtylamine avec l'hydrosulfite sec de la B. A. S. F., par M. **PAUL WILHELM** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 75).

Comme suite à mon pli cacheté N° 1541, du 13 juin 1905, j'ai essayé des enlevage colorés sur tissu teint en bordeaux d'α-naphtylamine avec différentes matières colorantes et l'hydrosulfite de soude sec de la B. A. S. F., qui donne de meilleurs résultats que la rongalite B de la même maison.

Broyé d'hydrosulfite à 66 %.

660 hydrosulfite de soude sec (B. A. S. F.).
340 glycérine.

Bien broyer à la broyeuse jusqu'à parfaite homogénéité.

Couleurs.

1	2	3	4	
125	125	125	125	dextrine sèche.
126	125	125	125	glycérine.
				Dissoudre, ajouter à froid :
450	450	450	450	broyé d'hydrosulfite 66 %
50	50	50	50	eau.
30	»	»	»	Aetzmarineblau S de FW.
»	20	»	»	rhodamine 6G. extra conc.
»	»	40	»	auramine.
»	»	»	10	bleu thionine O.
75	50	100	30	phénol.
				Dissoudre, ajouter :
75	60	80	30	tannin.
75	120	80	180	glycérine.
				Dissoudre.

Imprimer sur tissu teint en bordeaux d'α-naphtylamine à 28 gr. β-naphtol par litre, vaporiser 4 minutes avec entrée de vapeur directe, passer en émétique et savonner au large à 50° C.

Ces enlevages réussissent également sur tissu teint en paranitraniline et brun chrysoïdine développé en paranitraniline.

ENLEVAGES COLORÉS sur tissu teint en bordeaux d'α-naphtylamine avec l'hydrosulfite sec, par M. **PAUL WILHELM** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 76).

Les échantillons ci-joints ont été pris sur des pièces faites d'après le procédé décrit dans le pli cacheté N° 1553. Le blanc a été fait comme suit :

200	dextrine sèche.
250	soude caustique à 38° B.
550	broyé d'hydrosulfite sec à 66 %.
1000	

Après séchage à la chambre chaude, passer au petit Mather et Platt 4 minutes avec entrée de vapeur directe, passer en émétique et savonner au large.

Le vert est un mélange d'auramine et de bleu thionine.

Une des principales conditions pour la réussite de l'article est dans le parfait broyage de l'hydrosulfite sec avec la glycérine qui doit donner une pâte ne laissant sentir aucune particule dure sous le doigt. Dans ces conditions les couleurs n'encrassent pas la gravure; il vaut cependant mieux les travailler avec une brosse, sauf le blanc pour lequel cela n'est pas possible à cause de sa grande teneur en soude caustique.

Les couleurs sur bordeaux rongent également le brun chrysoïdine copulé en paranitraniline, comme on peut en juger par l'échantillon ci-joint, seulement le blanc a été remplacé par le blanc à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Sur rouge para, les résultats sont moins bons ; le blanc est également l'hydro-sulfite-formaldéhyde.

L'échantillon ci-dessous (1) a été pris sur des pièces imprimées avec les couleurs ayant servi pour imprimer les pièces dont les échantillons sont contenus dans le pli précédent, mais à huit jours d'intervalle, ce qui prouve que les couleurs se conservent bien.

Le procédé est entré dans la pratique courante à la manufacture N. N. Konchine, et une grande quantité de pièces ont été fabriquées sans le moindre accident ou accroc.

Dans mes différents essais, je n'ai jamais pu obtenir de blanc avec une couleur composée d'après le type des enlevages colorés, c'est-à-dire avec une couleur neutre ne contenant que le broyé d'hydrosulfite, la dextrine, la glycérine et très peu d'eau. Après m'être rendu compte que ni le phénol, ni le tannin, ne jouaient un rôle sensible dans le rongeage du bordeaux, j'ai préparé les couleurs suivantes dans le but de m'assurer si cette action était due à la matière colorante elle-même :

1	2	3	4	5	
600	600	600	680	600	broyé d'hydrosulfite sec 66 %.
250	250	250	250	250	solut. à 50 % de dextrine dans la glycérine.
50	50	50	50	50	eau.
»	40	»	»	»	auramine.
»	»	20	»	»	rhodamine 6G.
»	»	»	30	»	Aetzmarineblau S de FW.
»	»	»	»	4	bleu thionine.
100	100	50	75	10	phénol. Mettre avec de la glycérine à
1000	1000	1000	1000	1000	

(1) Cet échantillon a été déposé aux archives de la Société industrielle.

Ces couleurs imprimées sur tissus teints au bordeaux d'a-naphtylamine, puis vaporisés d'après la maniere habituelle et savonnés fortement pour faire tomber la matière colorante, ont fourni les résultats consignés dans les échantillons ci-joints (1).

Cet essai démontre clairement que la matiere colorante par elle-même joue un très grand rôle dans l'enlevage et que cette action est le plus marquée avec la rhodamine et avec l'Aetzmarineblau S. Il est probable que la matière colorante sert d'intermédiaire entre l'hydrosulfite et la matiere colorante à ronger. et jouerait alors un rôle catalytique analogue à celui du prussiate rouge ou du sulfure de cuivre vis-à-vis du chlorate de soude.

Comme suite à mes essais sur l'influence de différentes matières colorantes dans les couleurs enlevages à l'hydrosulfite sec sur bordeaux, j'ai encore essayé l'indigo et le carmin d'indigo. Il s'est trouvé que l'action catalytique de ces deux matières colorantes est beaucoup plus prononcée que toutes celles de l'essai précédent. Avec le carmin d'indigo, il est même très facile d'obtenir un bon blanc, ce colorant tombant entièrement dans un léger savon, tandis que l'indigo reste toujours plus ou moins fixé, malgré l'absence de soude caustique.

Les couleurs ont été faites comme suit :

1	2	3	4	5	
600	600	600	600	600	broyé d'hydrosulfite à 65 % c.
250	250	250	250	250	dextrine glycérine 1 : 1.
50	»	20	40	»	eau.
»	50	30	10	»	broyé d'indigo à 25 %.
»	»	»	»	50	carmin d'indigo en pâte.
100	100	100	100	100	glycérine.
1000	1000	1000	1000	1000	

Le traitement est le même que dans l'essai précédent.

Les échantillons 2, 3 et 4 (2) montrent clairement que l'action rongeante diminue à mesure que la quantité d'indigo devient plus faible.

L'hydrosulfite-formaldéhyde NF des Farbwerke ne ronge pas le bordeaux d'a-naphtylamine, même en présence d'une grande quantité de soude caustique. L'addition dans la couleur d'une quantité relativement faible de nitroalizarine à 20 % provoque un enlevage parfait : la nitroalizarine semble avoir, dans ce cas, une action catalytique à celle que j'ai observée avec l'hydrosulfite sec et d'autres matières colorantes.

Les échantillons ci-joints (3) ont été imprimés avec les deux couleurs suivantes :

250	250	eau de gomme dure 50 % cuite sous pression.
»	50	nitroalizarine 20 %. Ajouter peu à peu en remuant bien :
»	20	soude caustique à 48° B.; puis :
500	500	hydrosulfite NF concassé en petits morceaux : dissoudre à 35° R., puis refroidir à 15° R., et ajouter peu à peu, en prenant soin que la température ne dépasse pas 40° R. :
200	200	soude caustique à 48°; puis refroidir de suite.

(1) Voy. aux archives de la Société industrielle.
(2) Voy. aux archives.
(3) Voy. aux archives.

Imprimer, sécher, vaporiser 4 1/2 minutes dans le Mather et Platt avec vapeur directe en excès, savonner 4 minutes à 60° R.

ENLEVAGES sur bordeaux a-naphtylamine avec l'hydrosulfite NF, par M. **PAUL WILHELM** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 81).

La pratique m'a conduit à modifier la recette décrite dans le pli n° 1570 du 23 septembre 1905. Le blanc est fait d'après la recette suivante :

200 eau de gomme dure 33 %.
60 eau.
500 hydrosulfite NF des Farbwerke : dissoudre à chaud, ajouter à 25° R. :
70 nitroalizarine 20 % : puis à 15° R. :
200 potasse caustique à 50° B., en évitant que la température s'élève au-dessus de 25° R.

La couleur préparée avec la soude caustique au lieu de potasse a des tendances à déposer des cristaux au bout de quelques jours : cet inconvénient est completement supprimé par l'emploi de la potasse. La durée du vaporisage est de 4 à 6 minutes, selon la force de la gravure. Après vaporisage, savonner en boyaux à 50° R et chlorer sur tambour.

La marchandise doit être gardée dans un local bien sec avant l'impression : sinon, il faudrait passer les pièces sur un tambour chaud avant de les imprimer.

Les échantillons ci-joints (1) ont été pris sur des pièces faites en grand.

ENLEVAGES blancs et colorés sur bordeaux d'a-naphtylamine avec l'hydrosulfite-formaldéhyde, par M. **PAUL WILHELM** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 82).

La cétopaline, de Geigy, exerce une action catalytique très forte sur l'hydrosulfite NF des Farbwerke et permet d'obtenir un blanc parfait sur tissu teint en bordeaux d'a-naphtylamine par un vaporisage de 4 minutes : la légère coloration bleue qui reste après le vaporisage et qui est due à un restant de cétopaline non réduite, tombe entierement au savonnage.

L'humidité est une condition essentielle pour la bonne réussite de l'enlevage et, dans ce but, la couleur doit renfermer une assez forte porportion de glycérine.

Les échantillons ci-joints (2) ont été pris sur des pièces imprimées avec la couleur suivante :

10 cétopaline de Geigy.
40 phénol : dissoudre au bain-marie, ajouter :
150 glycerine : verser le tout dans
300 eau de gomme dure 33 % cuite sous pression.
50 eau ; puis dissoudre en chauffant à 40° R.
450 hydrosulfite NF des Farbwerke.
1000

L'hydrosulfite *concentré* des Farbwerke ne m'a pas donné de bons résultats.

Cette couleur permet d'obtenir des bleus foncés et clairs et des olives, en employant des colorants basiques appropriés comme pour les enlevages sur rouge paranitraniline. Le jaune ne reussit pas bien parce qu'il reste toujours légerement coloré en vert par une petite quantité de cétopaline ayant resisté à la réduction.

(1) Voy. aux archives.
(2) Voy. aux archives.

Pour obtenir le jaune, j'ai utilisé l'action catalytique de la nitroalizarine sur l'hydrosulfite *concentré* des Farbwerke. Cette action catalytique en milieu *neutre* n'est pas suffisante pour obtenir un bon blanc, mais permet d'obtenir un jaune avec l'auramine d'après la recette suivante :

300 eau d'adragante.
30 auramine.
100 glycérine.

Dissoudre, puis ajouter :

80 nitroalizarine 20 %, puis dissoudre à 55° R.

200 hydrosulfite *concentré* des Farbwerke.

Ajouter à froid la solution de

75 tannin dans
65 eau et
150 glycérine.

1000

Vaporiser 4 minutes, passer en émétique et savonner à 50° R.

RAPPORT sur les travaux précédents, par MM. **F. BINDER** et **C. ECKERT**.

Nous avons répété les essais de M. Wilhelm et avons trouvé la confirmation de tous ses résultats.

Une couleur contenant 400 gr. d'hydrosulfite N F par kilo ronge parfaitement le rouge para, mais attaque à peine le bordeaux d'α-naphtylamine et le puce benzidine. La même couleur, additionnée de cétopaline avec glycérine et phénol, détruit le bordeaux et le puce. On obtient encore un résultat satisfaisant, en abaissant la proportion d'hydrosulfite à 250 gr. par kilo. L'action de la cétopaline est donc établie.

La nitroalizarine agit de même, mais la couleur se conserve mal ; elle dégage peu à peu de la formaldéhyde.

Une couleur composée suivant le type de celle à la cétopaline donne avec la rhodamine un enlevage suffisant ; le jaune acridine a moins d'action.

D'après tous nos essais, la cétopaline ne donne tout son effet qu'en présence de phénol et de glycérine.

La découverte de M. Wilhelm présente un intérêt de premier ordre et ouvre une voie nouvelle aux enlevages à l'hydrosulfite; aussi proposerons-nous au comité de chimie d'en demander la publication le plus tôt possible au Bulletin, suivie de celle du présent rapport.

IMPRESSION

COULEURS AU SOUFRE. Applications diverses et enlevages sur azoïques ou autres par MM. **J. HEILMANN** et **Cie** et **MARTIN BATTEGAY** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 50).

A la suite de différentes publications au sujet de l'application des couleurs soufrées dans l'impression, nous tenons à résumer, dans le présent pli, les résultats de nos essais.

Nous avons réussi à produire avec ces colorants des nuances claires et foncées sur fond blanc, β-naphtol, noir d'aniline et spécialement sur rouge de paranitraniline et grenat d'α-naphtylamine.

Il est hors de doute que nos couleurs sont applicables sur tous les tissus teints avec des colorants rongeables à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

En principe, nous dissolvons la couleur en la mélangeant à chaud à l'hydrosulfite de soude qui est empâté avec de la glycérine, et nous ajoutons, pour mieux fixer sur fibre, outre l'épaississant alcalin, du kaolin et de l'eau salée.

Sur les fonds rouge et grenat, les couleurs se modifient en ce sens que nous ajoutons le rongeant, c'est-à-dire l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Les tissus imprimés sont vaporisés par un passage au Mather et Platt qui dure de 5 à 6 minutes.

Nous avons constaté que pour des nuances foncées et vives, le milieu alcalin est très avantageux.

Pour les nuances claires, le sel de soude ou le carbonate de potasse suffisent, et ils sont alors à préférer.

Ci-joint des échantillons (1) à l'appui, qui ont été imprimés avec des couleurs qui sont constituées comme suit :

Noir.

Mélanger et chauffer à 50-60° C :

50 gr. immedialschwarz NNR (Cassella).
150 gr. hydrosulfite-glycérine..... { 60 gr. $Na^2S^2O^4 + 2H^2O$ / 40 — glycérine. / 0,4 gr. NaOH.

Refroidir et ajouter à

80 gr. kaolin.
60 c.c. eau salée et saturée.

Empâter.

660 gr. épaississant alcalin.

Pour couper : Coupure O.

Gris sur noir d'aniline.

20 gr. immedialschwarz NNR (Cassella).

Mélanger et chauffer à 50—60° C :

100 — hydrosulfite-glycérine.
50 — glycérine.

Refroidir et mélanger à

100 gr. kaolin.
60 c.c. eau salée et saturée.
70 gr. sulfite de potasse 45° B.
600 gr. épaississant alcalin.

Pour couper : Coupure O.

Bleu foncé.

Empâter, mélanger et chauffer à 50—60° C. jusqu'à dissolution :

90 gr. immedialindon R conc. poudre (Cassella).
30 — soude caustique 36° B.
150 — hydrosulfite-glycérine.
50 — glycérine.

Refroidir et ajouter à

80 — kaolin.
60 c.c. eau salée et saturée.
600 — épaississant alcalin.

Pour couper : Coupure O.

Brun.

Mélanger et chauffer à 50—60° C :

50 gr. Thiogenbraun R (Höchst).
100 — hydrosulfite-glycérine,

Refroidir et ajouter à

100 — gr. kaolin.
80 c.c. eau salée et saturée.

Empâter.

670 gr. épaississant alcalin.

Pour couper : Coupure O.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

Bleu foncé sur rouge de paranitraniline ou grenat d'2-naphtylamine.

Empâter

90 gr. immedialindon R. conc. poudre (C).
40 — soude caustique 36° B.
150 — hydrosulfite-glycérine.
50 — glycérine.

Bien refroidir et ajouter à

50 — kaolin.
35 c.c. eau salée et saturée.
75 gr. épaississant alcalin.
500 — rongeant NF.

Pour couper : Coupure OO.

Bleu clair sur rouge de paranitraniline ou grenat d'2-naphtylamine.

Mélanger et chauffer à 50 — 60° C. :

120 gr. Immedialreinblau pâte (Cassella).
20 — soude caustique 36° B.
50 — hydrosulfite-glycérine.

Refroidir et ajouter à

100 — kaolin.
80 c.c. eau salée et saturée.
100 gr. épaississant alcalin.
500 — rongeant NF.

Pour couper : Coupure OO.

Gris sur rouge de paranitraniline ou grenat d'2-naphtylamine.

Mélanger et chauffer à 50 — 60° C. :

30 gr. Immedialschwarz NNR (C).
100 — hydrosulfite-glycérine.
20 — glycérine.

Refroidir et ajouter à

40 gr. kaolin.
30 c.c. eau salée et saturée.
70 gr. épaississant alcalin.
700 — rongeant NF.

Pour couper : Coupure OO.

Epaississant alcalin.

400 gr. eau de gomme.
600 — soude caustique 35° B.

Coupure O.

150 gr. hydrosulfite-glycérine.
160 — kaolin.
160 — eau salée et saturée.
550 — épaississant alcalin.

Coupure OO.

600 gr. rongeant NF.
400 — eau de gomme.

Rongeant NF.

600 gr. hydrosulfite NF.
400 — eau de gomme.

Des essais comparatifs démontrent que, par exemple, le noir immédial NG de Cassella rend — pour gris — mieux avec la soude caustique qu'avec le carbonate de potasse. Le rendement diminue encore en travaillant sans alcali.

L'hydrosulfite de soude donne des nuances plus limpides que l'hydrosulfite-formaldéhyde, vu la meilleure dissolution des colorants.

Les couleurs d'impression sont stables.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 53).

Vous avez bien voulu me charger de l'examen du pli cacheté de MM. J. Heilmann et Cie et Battegay, qui traite de la fixation des colorants sulfurés à l'aide de la soude caustique et de l'hydrosulfite-glycérine, puis des rongeants obtenus à l'aide de ces couleurs, additionnées d'hydrosulfite formaldéhyde.

J'ai comparé ce procédé avec celui que j'ai décrit dans ma note du 22 février 1905, et qui consiste à employer l'hydrosulfite-formaldéhyde au lieu d'hydrosulfite-glycérine : sous le rapport de la fixation, pour beaucoup de colorants, les deux méthodes se valent et, dans ce cas, l'addition d'hydrosulfite-glycérine, respectivement d'hydrosulfite-formaldéhyde, ne sert qu'à amoindrir l'attaque des rouleaux de cuivre ; une simple dissolution de ces colorants dans la soude caustique épaissie donne un rendement équivalent. Pour certains colorants pourtant, tels que le bleu immédial B N, le vert immédial G G et d'autres encore, les formules indiquées dans ce pli sont très supérieures : l'immedialindon R conc. donne, en présence d'hydrosulfite-glycérine, la même intensité mais une nuance plus unie qu'en présence d'hydrosulfite-formaldéhyde : dans ce dernier cas, la présence de glycérine dans la couleur est indispensable. Le nouveau procédé fournit, en général, des nuances plus pures : les rongeants donnent également de bons résultats.

Les auteurs ne parlent pas du finissage : il me semble que dans bien des cas il sera préférable de ne pas seulement laver les pièces ; pour les dessins à picots fins, par exemple, on obtiendra plus de netteté en passant les pièces en acide chlorhydrique dilué, ce qui évitera les coulages.

Le noir immédial V passé en sulfate de cuivre, bichromate et acide chlorhydrique, donne un noir plus corsé et plus solide au chlore, le bleu pur immédial en pâte ayant des tendances à couler, il sera également avantageux de le traiter ainsi, la nuance y gagnera en solidité.

Dans l'impression des colorants sulfurés il existe un inconvénient qui est le suivant : quand dans un dessin à deux couleurs, noir et bleu, par exemple, on sera obligé de placer le noir en premier, le rouleau imprimant le bleu sera attaqué aux endroits où il écrasera le noir ; cet inconvénient, particulier aux noirs imprimés en solutions concentrées, semble être un peu atténué par ce nouveau procédé, mais n'est malheureusement pas évité.

Le procédé de MM. J. Heilmann et Cie et Battegay constitue un progrès dans l'application des couleurs au soufre et je vous propose sa publication au Bulletin, suivie du présent rapport.

TEINTURE

DÉCOMPOSITON DU CHLORURE STANNIQUE (Procédé pour faciliter la) dans le mordançage et la charge des soies, par M. K. **CARSTANJEN** (*Färber-Zeit*, 1906, p. 94).

On ajoute à la solution de chlorure stannique un sulfate alcalin ou alcalino-terreux ou du sulfate d'alumine. Le sulfate de soude convient particulièrement, à cause de son bas prix. La quantité de ce sel à ajouter dépend de la nature de la fibre et de l'effet à produire. Dans les cas ordinaires on conseille l'emploi de une partie de sulfate de soude pour 2 de chlorure stannique à 50° B : la charge obtenue avec une pareille solution mise à 30° B. serait la même que celle qu'on obtient avec une solution à 30° B. de chlorure stannique pur. Ce résultat tient à la décomposition plus facile de la nouvelle solution, qui fixe plus d'oxyde d'étain sur la fibre.

En appliquant le procédé avec du sulfate d'alumine, l'oxyde d'étain seul se fixe : il n'y a pas fixation d'alumine. P.

SUR LES CARACTÈRES CHIMIQUES ET MERCÉOLOGIQUES DES SOIES ÉCRUES (1)

Par M. le Professeur G. GIANOLI.

Les filés de soie écrue, avant d'être transformés en étoffes, donnent lieu à des affaires commerciales qui atteignent, chaque année, presqu'un milliard de francs, puisque la production mondiale de la soie est évaluée à environ 20 millions de kil.

Aujourd'hui, la soie écrue n'est pas encore achetée d'après la quantité de fibre pure, et les caractères extérieurs ne suffisent pas pour nous assurer de la pureté de la marchandise, et c'est pour cela que nous ne croyons pas sans intérêt d'indiquer les jugements suivis par les laboratoires des principales conditions des soies afin que les mêmes essais soient partout exécutés d'une manière tout à fait uniforme.

Il y a peu de temps que les praticiens donnaient une grande importance à la coloration, à l'odeur, au toucher pour juger si les soies étaient pures, et lorsqu'il y avait des doutes, ils s'adressaient au décreusage pour établir la proportion de soie pure, puisqu'il est connu que la valeur des filés d'un titre égal, de la même ténacité et élasticité, de la même netteté, et qui donnent en même temps les mêmes résultats au dévidage, est directement proportionnelle au pourcent de fibroïne.

Toutefois, les différences qu'on rencontre toujours dans les soies du bombix-mori de la même race ou du même croisement bien que l'élevage ait été fait dans la même région, et les inégalités qui dépendent des conditions d'élevage, de l'alimentation, etc., ne permettent pas de compter sur la détermination de la quantité de fibroïne, parce que, d'après les nombreux essais faits par les établissements de conditionnement, elle est comprise entre 73 et 84 %.

Le fait que la proportion des matières solubles dans la solution de savon peut varier entre 16 et 27 %, amène la possibilité qu'on puisse faire changer artificiellement la proportion des matières qui, en conditions normales, se trouvent sur la fibre, et c'est pour cela qu'il est nécessaire d'établir des limites entre lesquelles cette proportion peut osciller pour des causes naturelles.

Puisqu'une partie des matières de la soie, qui tombe dans le bain de savon, est soluble dans l'eau, la détermination du rapport de ces composants donne le moyen d'établir si par hasard, ces proportions ont été modifiées.

Dans le but d'établir si les soies de pureté reconnue ont des propriétés chimiques et physiques qui permettent de les caractériser, nous avons examiné dès 1898, avec la collaboration du Dott. Zappa, dix échantillons de soies provenant des établissements les plus renommés de la Lombardie.

Nous avons exécuté les essais dynamométriques, micrographiques, de titrage et de dévidage, ainsi que des recherches chimiques, entre autres la détermination des matières solubles dans l'eau et dans le bain de savon bouillant, des matières solubles dans l'éther sulfurique et des cendres.

Voici les résultats de ces recherches :

	Résultats minima.	Résultats maxima.	Moyenne.
Matières solubles dans une solution de savon 3 %	21,443	25,913	22,865
Matières solubles dans l'eau distill. chauffée à 50-55° C.	0,447	1,053	0,617
Matières solubles dans l'éther sulfurique	0,104	0,451	0,275
Cendres	0,726	1,903	0,853

Les soies grèges examinées étant de provenances différentes, nous avons pris comme base de comparaison ces limites pour identifier les soies pures, et les expériences faites ensuite à titre de contrôle sur plus de cent échantillons envoyés au Laboratoire de la Condition de Milan, ont confirmé que ces résultats étaient bien établis. Dans le but de nous assurer, par l'expérience, des variations qu'on peut rencontrer dans la quantité de matières solubles dans l'eau et dans l'éther sulfurique, ainsi que dans la proportion des matières minérales, et afin de ne pas négliger l'influence que peut avoir la quantité de l'eau et son renouvellement plus ou moins fréquent dans la batteuse et dans la bassine, nous avons filé au Laboratoire des cocons de croisement chinois avec de l'eau contenant des quantités variables de matières extractives de la coque des cocons et des chrysalides, qui deviennent solubles pendant la filature. La proportion de ces matières, dans l'eau de la bassine, changeant par effet de la condensation de la vapeur de 16 gr. à 27 gr. 9 par litre, la soie qu'on a obtenue a donné les résultats suivants comparés à la même soie filée avec de l'eau ordinaire :

	Eau contenant les mat. extractives des chrysalides.	Eau commune.
Perte au décreusage	22,63	18,85
Perte au lavage avec de l'eau à 50-55° C.	3,83	0,18
Extrait par l'éther	0,56	0,29
Cendres (sans rétablir les carbonates)	1,14	0,82

Ces résultats montrent qu'il y a des différences remarquables dans les rapports parmi les composants ci-dessus indiqués, quand on ajoute à

(1) Rapport de la Commission d'études de la soie de Milan, présenté au VIe Congrès international de chimie appliquée.

l'eau de la bassine les matières extractives des chrysalides. On peut ainsi établir, avec une approximation suffisante, la limite au delà de laquelle on peut affirmer que l'augmentation du poids est artificielle. Toutefois il fallait encore s'assurer si des soies, faisant exception, n'existaient pas. C'est pourquoi la Commission pour les études de la soie décida qu'une série d'essais des soies serait entreprise en employant les variétés principales de cocons du commerce pour les filer, afin de mieux constater si leur composition est toujours constante.

Voici les résultats des recherches faites jusqu'à présent par les docteurs Colombo et Baroni, au Laboratoire d'études de la soie de la Condition Anonyme de Milan (1) :

	Perte au lavage.	Perte au décreusage.	Extrait par l'éther.	Cendres.
Soie tirée de cocons de Kutais blancs	0,57	22,16	0,55	0,85
Soie tirée de cocons de Turkestan blancs	0,32	21,44	0,31	0,91
Soie tirée de cocons de Andrinople jaunes	0,54	224,88	0,35	0,88
Soie tirée de cocons de Grèce jaunes	0,69	24,64	0,26	0,91
Soie tirée de cocons blancs chinois croisés avec jaunes d'Italie	0,59	22,48	0,39	0,81

Ces résultats démontrent que la proportion des matières solubles dans l'eau ainsi que la quantité des matières grasses et des matières minérales ne diffère pas beaucoup, même s'il s'agit de soie tirée des cocons de provenances très différentes, et cela peut être aisément expliqué par le fait que la coque, pendant le battage et le tirage, est soumise à un lavage avec un volume relativement grand d'eau chaude, qui fait disparaître les différences présentées par la nature des cocons, et rende la composition de la soie bien plus uniforme qu'on ne pourrait le croire.

Voilà pourquoi, dans les contrôles commerciaux des soies, la détermination des matières solubles dans l'eau à 50°-55° C. a pris une grande importance, parce que cette opération, très facile à exécuter, indique indirectement si l'on a ajouté à la soie, dans le but d'en augmenter le poids, des matières extractives des chrysalides, savon, glycérine, dextrine, glucose, borax ainsi que d'autres matières solubles dans l'eau.

Au point de vue pratique il était nécessaire de ne pas négliger les différences dues à la qualité de l'eau employée pour le tirage, ainsi que toute autre cause qui peut donner lieu à une plus grande solubilité de la séricine pendant les opérations de dévidage, soit pour ramollir les fils collés entre eux, soit pour faciliter leur dévidage. Les Directeurs des Etablissements de Conditionnement des soies, dans leur réunion du mois d'août dernier, ont décidé de considérer, comme perte naturelle au lavage, celle qui ne surpasse pas 1,50 %.

Cette décision a été sanctionnée par le gouvernement français et par les délégués au congrès international pour le contrôle des tissus de soies pures, qui a eu lieu à Turin au mois de septembre dernier.

Étant établi que les résultats analytiques doivent toujours se référer au poids conditionné, il était nécessaire de fixer la méthode à suivre dans le conditionnement, surtout après que les établissements publics ont adopté les appareils à courant d'air forcé, inventés par M. G. Corti, Directeur de la Société Anonyme Coopérative pour le conditionnement et l'essai de la soie et d'autres textiles, de Milan.

A cet égard, il faut se souvenir que dès 1839, Robinet avait déjà affirmé que la soie, gardée sous une cloche en présence du chlorure de calcium, ne sèche pas complètement, mais elle peut perdre encore 6 % d'eau quand on la chauffe à 170° C. Cela nous fait supposer qu'elle contient de l'eau combinée avec des matières qui se volatilisent par le chauffage.

Nos expériences ont démontré que certains composants de la soie écrue sont enlevés par le courant d'air chaud, et la lenteur avec laquelle on arrive au poids constant, lorsqu'on conditionne la soie à 110°-120° C., justifie la décision des directeurs des conditions des soies d'adopter la dessiccation à 140° C., parce qu'il est possible d'obtenir, de cette manière, des résultats toujours comparables.

On ne peut avoir aucune préoccupation sur l'influence du chauffage à cette température, parce qu'il s'agit d'essais de comparaison adoptés par le commerce de tout le monde, qui ne touchent aux intérêts de personne.

D'ailleurs, dès 1833, d'Arcet avait observé que la soie ne se détériore pas, même à la température de 170° C. La lenteur avec laquelle quelques soies s'équilibrent avec la température des étuves de conditionnement devient plus grande et donne lieu à des résultats différents surtout lorsqu'il y a, sur la fibre, des matières étrangères, par exemple, glycérine, savon, vaseline, huiles, matières grasses, sels d'ammoniaque, etc., qui se volatilisent avec l'eau en quantité plus ou moins grande selon la température, la durée du chauffage et le volume d'air qui passe par l'appareil.

Le docteur Baroni a exécuté des expériences pour déterminer la proportion de ces matières, qui se volatilisent. Il a chargé des écheveaux de soie écrue avec environ 4 % des matières qu'on emploie ordinairement pour la surcharge au moulinage et il a séché ces écheveaux pendant 15 minutes à 140° C. dans une étuve dans laquelle passent 2 500 litres d'air par minute.

(1) Les déterminations exécutées dans l'étude de comparaison des soies comprennent le titre, la ténacité, la ductilité, les cendres et leur alcalinité, la perte au lavage et au décreusage, l'extrait alcoolique, son point de fusion et l'alcalinité de ses cendres, l'extrait par l'éther, par le benzène, le sulfure de carbone et les points de fusion relatifs.

Voici les résultats obtenus :

	Proportions de matière qui se volatilise.
Glycérine	30,66
Huile de vaseline (1)	74,79
Vaseline	84,90
Paraffine	56,35
Savon	9,09
Graisse de cochon	7,04
Huile de coco	6,77
Huile d'olive	12,34

Ces résultats montrent qu'il n'est pas exact de considérer toujours comme seule perte d'eau la perte du poids de la soie dans les appareils de conditionnement, et c'est pour cela que les résultats de la perte au lavage, d'après le poids des matières enlevées, avant le conditionnement, ne peuvent pas être les mêmes que les résultats obtenus en lavant la même soie mais précédemment chauffée, dans un courant d'air à 140° C.

Une autre difficulté sur laquelle nous désirons appeler l'attention des chimistes est celle des inégalités de composition de la soie filée, qui rendent bien difficile la prise de l'échantillon.

Il suffira de se rappeler qu'on rencontre toujours des variations remarquables dans le rapport entre la séricine et la fibroïne et que d'un cocon à l'autre du même lot nous avons eu, dans la perte au décreusage, des différences qui arrivent jusqu'à 9,27 %, sans tenir compte des inégalités qu'on constate entre la couche extérieure et la couche intérieure d'une même coque.

On comprend par conséquent qu'il y aura aussi des différences dans la soie ouvrée ; en effet, ayant partagé 4 flottes de 200 gr. de la même soie en 48 échevettes, pour les décreuser séparément, nous avons constaté des écarts de 2,63 % entre le résultat maximum et le résultat minimum.

De là, la nécessité de partager au moins 200 gr. de la soie à examiner en échevettes du poids d'un gramme pour avoir un échantillon bien homogène.

Mais avec l'outillage ordinaire de Laboratoire, il ne sera pas facile d'opérer la dessiccation sur 25 gr. de soie et c'est pour ça que nous avons installé au Laboratoire, un petit appareil dont le principe est analogue à celui qu'on a appliqué dans les étuves de conditionnement.

Avec cet appareil, nous pouvons sécher simultanément cinq échantillons d'environ 20-25 gr. de soie.

Ces flottes sont introduites dans des tubes en cuivre nickelé ou d'aluminium, du poids d'environ 50 gr., leurs extrémités, notablement rétrécies, sont bouchées par des couvercles à frottement.

On applique ces tubes à la partie supérieure d'une petite caisse cylindrique, ayant un diamètre de 30 cm., où l'on fait arriver le courant d'air poussé par un ventilateur. L'air circule dans un serpentin de cuivre chauffé par un fourneau à gaz. L'expérience nous a montré que lorsqu'on force l'air sous pression à travers les fibres, le conditionnement a lieu d'une manière très rapide, parce que le courant d'air ne peut pas former des passages faciles et inégaux.

Après une demi-heure de chauffage, on applique aux tubes leurs couvercles, et on les laisse refroidir dans un essiccateur ordinaire avant de les peser. Le lavage, c'est-à-dire la détermination des matières solubles dans l'eau, se fait de la manière suivante : la soie est plongée dans un bain d'eau distillée, chauffé au bain-marie à 50°-55° C. et contenu dans un récipient en porcelaine. La quantité d'eau nécessaire est d'environ dix fois le poids de la soie, et la durée de l'opération est d'une demi-heure.

Ce temps écoulé, il faut renouveler l'eau et laisser la soie en macération, à la même température, pendant une autre demi-heure avant de l'amener à l'hydroextracteur et à l'essiccateur. On comprend aisément que si la perte reste même en dessous de 1,50 % sur le poids de la soie desséchée à 140° C., on ne peut pas en conclure que la soie ne contient pas des matières étrangères, parce que le lavage relève seulement s'il y a ou non des matières solubles dans l'eau. Pour s'assurer de la pureté de la soie, il sera utile de faire aussi la détermination de la quantité des matières solubles dans l'éther sulfurique car, comme on l'a vu par les résultats ci-dessus relatés, cette quantité est comprise entre des limites bien déterminées.

Cette détermination permettra de vérifier si la soie a été surchargée de matières grasses.

De plus, en employant de l'éther sulfurique commercial qui contient toujours des petites quantités d'eau et d'alcool, on dissout aussi, avec les matières grasses, la glycérine et une partie de savon acide, et c'est par là que cette opération donne des indications très utiles.

La détermination quantitative des cendres n'est pas sans intérêt, car la proportion des matières minérales contenues dans les soies écrues, comme il est démontré par les études de Sobrero, en 1860, de Franceson, en 1880, et par les analyses de notre Laboratoire, est presque toujours inférieure de 1 %, de manière qu'il est facile de s'assurer si l'on y a ajouté de petites quantités de borax, de savon et de sels terreux ou métalliques. Naturellement, les essais faits dans les établissements de conditionnement ont pour seul but d'établir si, à la soie, on a ajouté des matières étrangères afin d'en augmenter le poids et non d'établir la qualité de ces matières. Le commerce de la soie a l'intérêt de s'assurer avant tout si la marchandise est pure, et c'est seulement dans le cas douteux qu'il est nécessaire de s'adresser à des recherches chimiques spéciales.

Maintenant, nous allons faire de nouvelles expériences sur les soies pures tirées de cocons d'autres provenances ; et nous espérons déterminer d'autres limites entre lesquelles doivent rester les composants de la soie écrue afin d'être considérée comme pure commercialement.

(1) L'huile de vaseline, la vaseline, la paraffine et la graisse de cochon furent maintenues auparavant dans l'étuve à 150° C. pendant 6 heures.

LA FORMATION DES COLORANTS AZOIQUES SUR LA FIBRE ET LE ROLE DES CORPS GRAS PENDANT CETTE FORMATION (1)

Par M. Ed. JUSTIN-MUELLER.

Le sujet que nous avons l'intention de traiter dans ce qui suit n'est pas la partie technique de la formation des colorants azoïques sur la fibre, qui est suffisamment connue. Notre but est d'étudier le rôle que prennent d'une part la fibre et d'autre part les corps gras dans la réaction de la formation de ces colorants.

Par l'ensemble intime qui résulte lorsqu'on forme un colorant azoïque directement sur la fibre, on est tenté de se demander si réellement, comme on le suppose souvent, la fibre ne sert que de support indifférent à ces colorants ou si elle prend une part plus ou moins grande, non pas à la production du colorant proprement dit, mais à sa fixation.

Comme fibre nous n'envisagerons ici que les fibres non azotées telles que le coton sur lequel la production de ces colorants se fait généralement.

Pour avoir une idée de l'intimité des dits colorants avec la fibre, il faut procéder à la comparaison d'une teinte produite d'une façon analogue et de même nature, c'est-à-dire organique. Nous pouvons à cet effet prendre une teinte d'indigo; elle n'est pas, il est vrai, produite de la même façon, mais nous nous trouvons néanmoins dans les deux cas en présence d'un colorant organique insoluble précipité sur la fibre, l'effet final dans les deux cas peut par conséquent être comparé. Cette comparaison sera exclusivement d'ordre physique : 1° la solidité au frottement à sec, les deux lâchent, salissent, mais l'indigo lâche beaucoup plus que le rouge para par exemple; 2° au lavage, l'indigo perd énormément, la teinte tombe d'environ 40 à 50 %, le rouge para perd peu, la teinte ne tombe pour ainsi dire pas, la différence est manifeste.

A priori, la fixation des deux genres de colorants insolubles nous paraît analogue, elle ne l'est néanmoins pas. Les colorants azoïques insolubles peuvent, soit par leur nature mieux adhérer à la fibre ou un de leurs composants peut provoquer une absorption (adsorption) ou une adhésion plus intime, c'est ce que nous allons chercher à élucider.

Nous prendrons comme base d'essai le rouge de β-naphtol-paranitraniline qui, avec le grenat β-naphtol-α-naphtylamine, est actuellement le colorant de cette série offrant le plus d'intérêt technique.

Le phénol, dans notre cas le β-naphtol ou plutôt le β-naphtolsodique étant le produit de départ, il y a avant tout à rechercher quelles propriétés ce produit a vis-à-vis du coton. Est-il absorbé par le coton ou y a-t-il simplement imprégnation ; adhère-t-il jusqu'à un certain point ou est-il inerte?

Pour les essais décrits plus loin, je me suis servi de coton écru débouilli en chaudière close (autoclave), débouillissage habituel pour la teinture du coton filé.

De solutions de naphtol à la concentration de 20 gr. β-naphtol et 20 gr. soude caustique à 38° B. par litre, de solutions diazoïques correspondantes, c'est-à-dire par litre 14 gr. paranitraniline, 30 c.c. HCl, 7 gr. $NaNO^2$, et 30 gr. CH^3COONa cristallisé.

J'ai fait une première série d'essais pour déterminer si le coton absorbe le β-naphtol sodique.

A cet effet j'ai imprégné du coton sec dans de la solution de naphtol de la concentration indiquée plus haut, que nous désignerons par la suite « solution de naphtol type ». Une partie de ce coton a été séchée immédiatement, une autre partie a été remise dans le même bain en la tournant de temps en temps pendant une heure, puis exprimée et séchée. J'ai ensuite imprégné du coton sec dans une solution plus faible contenant une partie de naphtol type sur 4 parties d'eau, exprimé une partie de ce coton et séché. L'autre partie, je l'ai laissée une heure dans le bain, exprimée et séchée. Une troisième partie a été manipulée pendant une heure dans une portion de ce même bain, chauffée à environ 80° C., exprimée et séchée. Le tout a été ensuite copulé dans une solution de paranitrodiazobenzène (solution diazoïque décrite plus haut) et bien lavé à l'eau courante.

Entre les teintes obtenues avec la solution de naphtol type de même qu'entre celles obtenues avec la solution de naphtol dilué, il n'y a pas de différence d'intensité, nous pouvons donc conclure que le coton n'absorbe ni en solutions froides (température ordinaire) ni en solutions chaudes le β-naphtol sodique.

La seule petite différence constatée est : dans la série de la solution type, que le rouge de la partie restée une heure dans le bain de naphtol est plus vif, ce qui peut être attribué à une pénétration plus parfaite du β-naphtolsodique.

Dans la série de la solution diluée, que la teinte rouge-orangé est plus unie sur la partie traitée pendant une heure à chaud que sur les parties traitées dans cette même solution à froid ; à chaud le naphtolsodique de ces solutions diluées a été mieux réparti sur la fibre, qu'à froid,

(1) Conférence faite au VIe congrès international de chimie appliquée à Rome, le 1er mai 1906, par M. Ed. Justin-Mueller, membre du comité français d'organisation du congrès.

mais il n'y a eu qu'imprégnation et non absorption proprement dite.

Une deuxième série d'essais a été faite pour déterminer si le naphtolsodique imprégné a quelque adhérence au coton.

Dans ce but j'ai imprégné 3 parties avec la solution de naphtol type, exprimé et

a) Séché ;

b) Lavé à l'eau courante, exprimé et séché;

c) Lavé à l'eau courante et exprimé sans sécher.

Passé ensuite le tout en solution diazoïque, puis lavé :

a) est rouge normal ;

b) est orangé-rougeâtre ;

c) est orangé-rougeâtre un peu plus terne et plus maigre que *b*.

A la suite de cette série d'essais, nous pouvons conclure que le β-naphtolsodique a une certaine adhérence au coton lorsque ce dernier en a été imprégné.

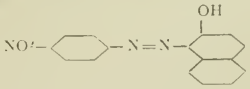
J'estime cette adhérence, en me basant sur des comparaisons, de 1/7 à 1/8 du β-naphtol primitivement imprégné.

La quantité qui reste adhérée au coton aurait pu être déterminée par analyse, mais le temps nous manquait à cet effet.

L'action du séchage après la préparation en naphtol joue, comme on sait, un rôle important et cela non seulement au point de vue de la fixité de la teinte, mais aussi au point de vue de la nuance, du ton de la teinte. J'ai fait une série d'essais en séchant et sans sécher après imprégnation en solution de naphtol type, c'est-à-dire une partie a été copulée en solution diazoïque après séchage et l'autre a été copulée, dans la même solution, mais séparément, simplement exprimée après l'imprégnation en naphtol. Le tout, lavé à l'eau courante et séché. Au lavage à l'eau courante, je n'ai pas observé de différence marquée, les deux perdaient beaucoup.

Après séchage l'intensité est à peu près la même dans les deux cas, la nuance par contre diffère beaucoup. Le second sur naphtol non séché est beaucoup plus orangé, plus jaunâtre que le premier sur naphtol séché, en outre le second lâche beaucoup plus au frottement à sec que le premier. Le séchage provoque incontestablement une adhérence plus parfaite du β-naphtolsodique, nous pouvons même admettre que la solution ou mieux les particules intercellulaires, c'est-à-dire se trouvant entre les fibres, pénètrent par le séchage à l'intérieur des pores, des cellules de la fibre. Je laisse cette question ouverte à la discussion, mais je crois néanmoins être, du moins jusqu'à un certain point, autorisé à émettre l'opinion ci-dessus d'après les observations suivantes : En séchant sur la préparation en β-naphtolsodique on obtient une teinte plus vive et plus bleutée. Nous avons vu dans la première série d'essais que la teinte rouge de la partie restée une heure dans le bain de naphtol type est plus vive que celle de la partie simplement imprégnée sans séjour dans le bain de naphtol. J'attribuais cette différence à une pénétration plus parfaite du naphtol dans la fibre.

La différence de ton et de vivacité entre un rouge sur naphtol séché d'avec un sur non séché et d'un rouge sur naphtol ayant eu un long contact avec la fibre d'avec un rouge sur naphtol simplement imprégné peut logiquement avoir la même cause ; il est du reste très plausible que par le séchage les particules superficielles pénètrent dans les pores de la fibre. Reviendraient-elles inversement à la surface? La chose paraît possible ; si après séchage de la préparation en naphtol, on la laisse dans un endroit frais ou dans une atmosphère relativement chargée de vapeur d'eau et qu'on copule ensuite, le rouge qui en résulte est plus jaunâtre et lâche davantage au frottement à sec que celui qui est obtenu sur la préparation bien sèche. Ce fait que j'ai contrôlé par des essais spéciaux, je l'ai observé en travaillant techniquement en grand. Lorsqu'on travaille avec du coton filé en écheveaux et que ce coton après la préparation en naphtol et le séchage prend de l'humidité, qu'il prend partiellement, l'intérieur de l'écheveau étant préservé, on obtient un ensemble mal uni, les parties légèrement humides sont plus jaunes et cela d'autant plus qu'elles sont plus humides. Dans l'industrie on attribue généralement ces parties jaunâtres soit à une préparation mal faite, soit à un développement imparfait. Par des essais comparatifs sur des échevettes, préparées ensemble et de façon exactement conforme, j'ai constaté que ces parties plus jaunâtres provenaient de l'humidité prise après le séchage de la préparation en naphtol. Sur tissu, cette teinte plus jaunâtre, lorsqu'il a pris de l'humidité après la préparation en naphtol, est plus uniforme. Cette question de teinte plus jaunâtre n'a évidemment trait qu'au rouge para, théoriquement le rouge proprement dit, le paranitrobenzène-azo-β-naphtol :



devrait se former sans que l'humidité de la fibre y soit pour quelque chose. Il se forme aussi effectivement, mais à côté de ce corps il s'en forme un ou plusieurs autres qui sont jaunes et qui résultent de la décomposition d'une partie du *p*.-nitrodiazobenzène seul ou du produit de décomposition se copulant instantanément avec une autre partie de diazo. D'après les observations faites, par la quantité du colorant jaune formé, le diazo en présence de la fibre se décompose d'autant plus que cette dernière est plus humide, d'où la teinte plus jaunâtre. Ce ou ces produits jaunes se forment toujours plus ou

moins à côté du rouge et leur nature exacte demande encore à être étudiée.

La présence d'un excès d'alcali caustique sur la fibre peut en être la cause, l'humidité de la fibre peut accélérer l'action de l'alcali; je n'affirme pas cette réaction quoiqu'elle ait beaucoup pour elle, je constate simplement le fait que l'humidité de la fibre favorise la formation du colorant jaune. Il va sans dire que tous mes essais ont été faits avec de la solution diazoïque très fraîche ne contenant pas de produit de décomposition.

Le tableau suivant permet d'avoir un aperçu bien net des essais décrits plus haut.

Solution de naphtol type		Solution de naphtol type, une partie sur quatre parties d'eau.			Solution de naphtol type.				
Imprégné.	Laissé une heure dans le bain.	Imprégné.	Laissé une heure dans le bain.	Laisse une heure dans le bain à 80° C.	Imprégné et exprimé.			Imprégné et exprimé.	
Exprimé, séché.		Exprimé, séché.			Séché.	Lavé et séché.	Lavé *sans* séché.	Séché.	*Sans* séché.
Copulé, lavé et séché		Copulé, lavé et séché.			Copulé, lavé et séché.			Copulé, lavé et séché.	
Rouge.	Rouge plus vif.	Rouge-orangé à peu de chose près conforme entre eux.			Rouge normal.	Orangé rougeâtre.	Orangé rougeâtre plus terne et plus maigre.	Rouge normal.	Rouge plus orangé, plus jaunâtre.

Analogie

par rapport à et à

Rôle des corps gras.

L'action des corps gras sur la nuance et principalement sur celle du rouge para est suffisamment connue, nous n'avons pas besoin de nous y arrêter spécialement, le rouge est plus beau, plus vif et plus bleuté. Les huiles solubles ainsi que les savons ont une action analogue, la plus prononcée est obtenue par les dérivés de l'huile de ricin, les huiles de ricin solubles, les sulforicinates, et les savons de ricin.

Dans nos essais nous prendrons comme type un ricinate de soude. — Pour voir quel est l'effet d'un diazo sur un corps gras en présence d'une fibre, j'ai imprégné du coton d'une part avec une solution contenant 10 % de ricinate de soude, d'autre part j'ai imprégné du coton avec une solution contenant 10 % de savon de pulpe. Après avoir bien exprimé, j'ai séché les deux parties, après quoi je les ai passées en solution diazoïque de paranitraniline, exprimées, lavées à l'eau courante et séchées. Les deux étaient teintes en jaune assez intense, jaune tirant plus ou moins sur le nankin. Je conclus de ce résultat que le corps gras dans ce cas, le ricinate de soude et le savon de pulpe, imprégné sur la fibre, absorbe de la solution diazoïque qui, en présence de ces corps, se décompose, en formant le ou les produits de décomposition desquels nous avons déjà parlé plus haut. La formation de ce corps de décomposition se manifeste en outre par l'odeur caractéristique d'amandes amères que dégagent les teintes jaunes et que dégage de même le *p.*-nitrodiazobenzène lorsqu'on le décompose en substance.

La constatation de la formation d'un colorant jaune par l'absorption du *p.*-nitrodiazobenzène par un corps gras imprégné sur une fibre non azotée me fait faire une analogie avec une observation faite antérieurement.

J'avais remarqué que les fibres azotées se teignent dans des bains dilués de combinaisons diazoïques et particulièrement que la soie se teint facilement en jaune avec du paranitrodiazobenzène. A l'époque je supposais (1) qu'il y avait combinaison chimique entre le diazo et la fibre azotée, et aujourd'hui j'admets que le phénomène dans les deux cas est le même. La fibre azotée, dans notre cas la soie, absorbe le paranitrodiazobenzène qui, sur la fibre même, se décompose en formant le même colorant jaune qui se forme lorsque ce diazo est absorbé par un corps gras imprégné sur une fibre non azotée.

Revenons à notre sujet, la constatation qu'un diazo se décompose en présence d'un corps gras seul, ne nous donne pas d'indice positif sur l'action de ce même corps gras en présence d'un naphtol. Le corps gras prend-il part à la réaction ou ne prend-il qu'une part indirecte? Pour ce qui concerne la formation du corps azoïque lui-même, le corps gras ne peut chimiquement pas y prendre part, il peut par contre se combiner

(1) *R. G. M. C.*, 1902, p. 67.

soit pendant, soit après cette formation. Plusieurs manières de voir peuvent être émises :

D'abord que le corps gras, absorbant le diazo qui se copule instantanément avec le naphtol, soit combiné au corps azoïque se formant. Ensuite que le corps gras, qui par l'action acide du bain de diazo est précipité sur la fibre, soit combiné à l'azoïque une fois formé. Y a-t-il combinaison ? Je crois pouvoir l'affirmer.

En faisant un rouge para comparativement sur préparé avec et sans ricinate de soude, on obtient les résultats suivants :

Avec ricinate :

Il perd peu en le lavant à l'eau courante ;

La teinte est plus vive et plus bleutée ;

Elle lâche peu au frottement à sec.

Sans ricinate :

Il perd énormément en le lavant à l'eau courante ;

La teinte est plus terne et plus jaunâtre ;

Elle lâche davantage au frottement à sec.

Avec un grenat d'α-naphtylamine, la différence est analogue quoique moins sensible, avec ricinate le grenat est plus bleuté et lâche un peu moins à l'eau courante que sans ricinate.

Quelle est cette combinaison ? elle ne peut être d'ordre purement chimique, mais elle doit être d'ordre physico-chimique.

Je ne vois en effet pas la possibilité de l'entrée d'un corps gras ou d'un acide gras dans la molécule d'un colorant azoïque. Par contre, il est très plausible et certainement admissible qu'entre le colorant azoïque et le corps gras il se forme une combinaisson colloïdale qui comme telle est en partie absorbée et adhérée à la fibre qui elle-même est de nature colloïdale. On peut, en formant du rouge para en substance, c'est-à-dire en solution, observer qu'un ensemble différent se forme en présence de corps gras.

En présence de ricinate de soude dans la solution de naphtol, dans les proportions habituelles, il se forme un précipité plus floconneux (1), ce qu'on observe surtout après quelques instants et en étendant avec de l'eau, ce précipité floconneux se sépare mieux des eaux-mères, ses molécules semblent être plus attachées les unes aux autres, en outre il est plus rouge, plus bleuté. Le précipité obtenu sans ricinate est plus terreux et plus rouge brique. Cette différence manifeste confirme ma manière de voir que les corps gras se combinent à l'azoïque et que cette combinaison doit être de nature colloïdale. Les réactions colloïdales jouent incontestablement un rôle prépondérant dans le processus de la teinture et de l'impression et quoique les chimistes, je crois pouvoir dire en général, ne contestent pas le caractère colloïdal des fibres textiles, beaucoup d'entre eux ne tiennent pas compte de ce caractère lorsqu'ils cherchent à expliquer les différentes phases des opérations de teinture. La chimie colloïdale est certainement appelée à rendre de grands services dans cette partie de la chimie appliquée qu'est la teinture et l'impression et nous profitons de cette occasion pour y attirer, à nouveau, l'attention des chimistes s'occupant de l'application des matières colorantes.

Comme conclusion finale, nous pouvons émettre, que la fixation des colorants azoïques formés sur la fibre, que leur intimité avec cette dernière, est provoquée en premier lieu par l'adhérence du naphtol à la fibre et par sa pénétration dans les cellules de celle-ci.

Ensuite par la formation du colorant azoïque au sein même de la fibre et par sa nature colloïdale. L'indigo, cité au cours de ce travail, n'étant pas, ou du moins étant tel qu'il se trouve sur la fibre de nature moins colloïdale, est fixé moins intimement.

Que le rôle des corps gras est de former une combinaison colloïdale avec le colorant azoïque. Que cette combinaison modifie plus ou moins la nuance, qu'elle est mieux absorbée et qu'elle adhère plus intimement à la fibre que le colorant azoïque tel quel.

Après la rédaction du travail ci-haut une publication de M. Erban a paru (1) dans laquelle ce chimiste parle des parties jaunâtres qui se forment en faisant du rouge de paranitraniline. Il a observé qu'en trempant une échevette de coton préparée en naphtolsodique à moitié dans un bain de paranitrodiazobenzène, il se forme immédiatement au-dessus de la partie, tranchant avec le niveau du bain de diazo, une zone qui en copulant ensuite l'échevette entière est beaucoup plus jaunâtre que le reste. Il en conclut que le diazo du bain absorbé étant copulé, il reste du liquide appauvri (de l'eau) qui monte par capillarité dans la fibre. Cette observation, quoiqu'ayant une explication différente (2), confirme la constatation émise par moi que l'humidité sur une fibre préparée en naphtol sodique occasionne une décomposition plus ou moins prononcée du paranitrodiazobenzène dès qu'il se trouve en contact avec la partie humide, que les produits de décomposition sont absorbés par la fibre et qu'ils se manifestent par une coloration jaunâtre.

(1) Une observation analogue a été faite par Schwalbe et Hiemenz (*Zeitschrift für Farben-Industrie*, 1906, p. 109). L'explication très problématique de l'action éventuelle des corps gras, donnée par ces auteurs au même endroit, ne me semble pas probable ; mon travail n'étant pas une critique, je ne m'étendrai pas à ce sujet.

(1) *Färber-Zeitung*, 1905, p. 118.

(2) M. Erban explique l'action de l'humidité comme dissolvante sur le naphtolsodique qui serait entraîné dans le bain de diazo. Je ne conteste nullement l'action dissolvante de l'eau sur le naphtolsodique, mais si elle était en jeu le résultat en serait une teinte plus claire, plus rose. La teinte plus jaunâtre doit avoir et a, comme nous l'avons vu, une autre cause.

ANALYSE DU COTON TEINT

RECHERCHE DE LA NATURE DU COLORANT (ANALYSE QUALITATIVE)

Par M. Georges CAPRON, chimiste-teinturier.

(2e article.)

Voir *Revue générale des matières colorantes*, n° 113, 1er mai 1906, p. 129.

Tableau L.

L'échantillon est traité avec la solution de *carbonate de soude* à 10 % au bouillon pendant 5 minutes, puis lavé à l'eau froide.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la liqueur après les 5 minutes d'ébullition.	Aspect de la fibre après le lavage à l'eau froide.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Liq. peu colorée rosée ponceau.	Échantillon rouge.
	Benzo purpurine 4B.	— —	—
	Purpurine brillante R.	— —	—
	Rouge diamine 5B.	— —	—
	Purpurine diamine 3B.	— —	—
	Rouge toluylène.	— —	—
	Écarlate Colombia solide 4B.	— —	—
	Benzo écarlate solide 4BS.	— —	—
	Écarlate brillant diamine S.	— —	—
	Rouge dianthine 4B.	— rouge ponceau clair.	—
	Purpurine diamine 6B.	— havane rosé clair.	—
	Rouge solide diamine F.	— peu colorée rose gris clair.	—
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— incolore.	—
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— incolore.	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— rose bleuâtre fluorescente.	Éch. grenat terne peu foncé.
Rouge de paranitraniline.		— peu colorée rosée ponceau.	— rouge.
Rouge d'alizarine.	Certains.	— grenat vif foncé.	— presque entièrement décoloré, rose terne sale.
	D'autres.	— incolore.	— rouge (aucune action).

Tableau M.

L'échantillon est traité avec une solution de *chlorure de chaux* à 3 %. Densité : 1015 à 1020; chauffé jusqu'à l'ébullition, cessé de chauffer et laissé reposer pendant 2 ou 3 minutes, puis lavé; noter la réaction.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la fibre après le lavage à l'eau froide.	Observations.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Éch. orangé puis jaune clair.	Les échantillons traités au chlorure de chaux et lavés ont été soumis à l'action de l'hydrosulfite de soude. Aucune réaction caractéristique n'a eu lieu.
	Benzopurpurine 4B.	— —	
	Purpurine brillante R.	— rouge orangé, p. jaune clair.	
	Rouge diamine 5B.	— orangé puis jaune clair.	
	Purpurine diamine 3B.	Décoloré havane très clair.	
	Rouge toluylène.	— crème pâle.	
	Ecarlate Colombia solide 4B.	— havane rosé clair.	
	Benzo écarlate solide 4BS.	— blanc.	
	Ecarlate brillant diamine S.	— havane très clair.	
	Rouge dianthine 4B.	— blanc.	
	Purpurine diamine 6B.	— havane très clair.	
	Rouge solide diamine F.	Éch. orangé puis *jaune serin.*	
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— *jaune serin.*	
	Diazo écarlate brillant 2BL.	Décoloré blanc.	
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— jaune-paille clair.	
Rouge de paranitraniline.		L'éch. *rouge* a pâli légèrement, reste rouge, liq. jaunâtre.	
Rouge d'alizarine.	Certains.	Décolorés blancs.	
	D'autres.	Résistent bien, restent *rouge* légèrement pâli.	

Tableau N.

L'échantillon est traité avec une solution d'*acide chromique* à 10 % (ou avec la combinaison formée avec une solution de *bichromate de soude* plus de l'*acide sulfurique*), chauffé jusqu'à l'ébullition et lavé *immédiatement*.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la fibre après le lavage à l'eau froide.	Observations.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Éch. décoloré gris beige sale.	Les échantillons traités à l'acide chromique et lavés ont été soumis à l'action de l'hydrosulfite de soude. Aucune réaction caractéristique n'a eu lieu.
	Benzopurpurine 4B.	— —	
	Purpurine brillante R.	— —	
	Rouge diamine 5B.	— —	
	Purpurine diamine 3B.	— —	
	Rouge toluylène.	— décoloré blanc verdâtre.	
	Écarlate Colombia solide 4B.	— — gris beige sale.	
	Benzo écarlate solide 4BS.	— — blanc.	
	Écarlate brillant diamine S.	— — blanc sale.	
	Rouge dianthine 4B.	— — blanc.	
	Purpurine diamine 6B.	— — gris beige sale.	
	Rouge solide diamine F.	— — blanc.	
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— — *jaune lég. orangé.*	
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— — blanc.	
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— — blanc.	
Rouge de paranitraniline.		L'éch. reste *rouge*, a pâli légèr.	
Rouge d'alizarine.		Éch. décoloré blanc.	

Tableau O.

L'échantillon est traité avec une solution de *chlorure de titane* à 10 %, au bouillon pendant 1 à 2 minutes, puis lavé à l'eau froide.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la fibre après le lavage à l'eau froide.	Observations.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Éch. décoloré, blanc.	Les échantillons traités au chlorure de titane et lavés ont été soumis à l'action d'une solution de bichromate de soude à 10 %, à froid 5 minutes, et lavés. Aucune réaction caractéristique n'a eu lieu.
	Benzopurpurine 4B.	—	
	Purpurine brillante R.	—	
	Rouge diamine 5B.	—	
	Purpurine diamine 3B.	—	
	Rouge toluylène.	— crème très pâle.	
	Écarlate Colombia solide 4B.	— havane rosé tr. clair.	
	Benzo écarlate solide 4BS.	— blanc.	
	Écarlate brillant diamine S.	— havane clair.	
	Rouge dianthine 4B.	— blanc.	
	Purpurine diamine 6B.	— —	
	Rouge solide diamine F.	— —	
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	Décol. *jaune vif légèrem. orangé.*	
	Diazo écarlate brillant 2BL.	Éch. décol., gris havane sale tr. clair.	
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	Décol., *brun havane légèrem. rosé clair.*	
Rouge de paranitraniline.		Devenu *rose saumon clair.*	
Rouge d'alizarine.	Certains.	Décolorés, *olive verdâtre tr. clair*, tendant à devenir brun rosé après 10 minutes de séjour dans l'eau.	
	D'autres.	Décol., gris-souris brunâtre foncés.	

Tableau P.

L'échantillon est traité avec une solution d'*hydrosulfite de soude formaldéhyde* à 10 % (par exemple d'*hyraldite* A de Cassella) additionnée de quelques gouttes d'*acide acétique* concentré à 8° B., au bouillon 2 à 3 minutes, puis lavé à l'eau froide.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la fibre après le lavage à l'eau froide	Observations.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Éch. décoloré légèrement rosé.	Les échantillons traités à l'hydrosulfite de soude formaldéhyde et lavés ont été soumis à l'action d'une solution de bichromate de soude, à froid, 5 minutes, et lavés. Aucune réaction caractéristique n'a eu lieu.
	Benzopurpurine 4B.	— rose pâle.	
	Purpurine brillante R.	— —	
	Rouge diamine 5B.	— rosé.	
	Purpurine diamine 3B.	— rosé très pâle.	
	Rouge toluylène.	La nuance est *éclaircie et ternie. Rouge rosé.*	
	Écarlate Colombia solide 4B.	La nuance est *éclaircie. Rouge rose.*	
	Benzo écarlate solide 4BS.	Reste *rouge, résistance parfaite.*	
	carlate brillant diamine S.	La nuance est *éclaircie. Rouge rosé.*	
	Rouge dianthine 4B.	Éch. décoloré rose terne clair.	
	Purpurine diamine 6B.	— rosé très pâle.	
	Rouge solide diamine F.	— blanc.	
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	Dev. *orangé rougeâtre*, liq. *jaunât.*	
	Diazo écarlate brillant 2BL.	La nuance est *éclaircie. Rouge rosé.*	
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	Décol. *brun rougeâtre terne clair*, liq. orangée.	
Rouge de paranitraniline.		Reste *rouge, résistance parfaite,*	
Rouge d'alizarine.		— —	

Tableau Q.

L'échantillon est traité avec une solution de *sel d'étain (protochlorure d'étain)* à 10 °/₀, additionné de quelques gouttes d'*acide chlorhydrique* 20-21° B., au bouillon 5 minutes, puis lavé; noter la réaction. L'échantillon traité a été ensuite soumis à l'action d'une solution de *bichromate de soude* à 10 °/₀ à froid, puis lavé.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la fibre après le traitement au sel d'étain et le lavage.	Aspect de la fibre après l'action du bichromate de soude.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Bleu ciel clair, puis rose terne clair au lavage.	Saumon terne clair.
	Benzopurpurine 4B.	Mauve, puis décoloré rosé.	Havane terne clair.
	Purpurine brillante R.	Décoloré rosé.	Crème terne clair.
	Rouge diamine 5B.	— rose ponceau assez vif.	Brun rose terne.
	Purpurine diamine 3B.	— rosé pâle.	Décoloré.
	Rouge toluylène.	— crème pâle.	Crème jaunâtre terne.
	Écarlate Colombia solide 4B.	— rose saumon clair as. vif.	Rose saumon clair terne.
	Benzo écarlate solide 4BS.	*Rouge bleuté* vif.	Rouge bleuté terne.
	Écarlate brillant diamine S.	Décoloré rose orangé clair assez vif.	Havane rose assez vif.
	Rouge dianthine 4B.	Décol. rose saumon clair assez vif.	Rose saumon terne pâle.
	Purpurine diamine 6B.	Décoloré rosé pâle.	Décoloré.
	Rouge solide diamine F.	— blanc.	—
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	*Rouge ponceau.*	Rouge ponceau terne.
	Diazo écarlate brillant 2BL.	—	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	Fortement éclairci, *rose violacé vif.*	Rose terne.
Rouge de paranitraniline.		*Rouge vif.*	Rouge vif.
Rouge d'alizarine.		*Orangé jaune vif, liqueur jaune vif foncé.*	Orangé terne.

Tableau R.

L'échantillon est traité avec une solution de *sulfate de cuivre* à 10 °/₀, au bouillon 5 minutes, puis lavé; noter la réaction.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la fibre après le lavage à l'eau froide.	Couleur de la solution de sulfate de cuivre après les 5 minutes d'ébullition avec l'échantillon
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Ech. *brun n. foncé lég. rougeât.*	Normale bleue.
	Benzopurpurine 4B.	— rouge lég. terni, peu changé.	—
	Purpurine brillante R.	— — —	*Olive vert terne.*
	Rouge diamine 5B.	— rouge foncé, légèrem. terni.	Normale bleue.
	Purpurine diamine 3B.	— rouge lég. terni, peu changé.	—
	Rouge toluylène.	— — —	—
	Écarlate Colombia solide 4B.	— — —	*Olive verdâtre terne.*
	Benzo écarlate solide 4BS.	— vieux rouge terne.	Normale bleue.
	Écarlate brillant diamine S.	— rouge lég. terni, peu changé.	*Olive verdâtre terne.*
	Rouge dianthine 4B.	— — —	Normale bleue.
	Purpurine diamine 6B.	— — —	—
	Rouge solide diamine F.	— vieux rouge terne.	—
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— —	—
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— rouge lég. terni, peu changé.	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— rouge lég. terni, grenaté, peu changé.	*Marron jaune rougeâtre terne.*
Rouge de paranitraniline.		— *marron rougeâtre vif foncé* (nuance franche).	Normale bleue.
Rouge d'alizarine.		— rouge lég. terni, peu changé.	—

Tableau S.

L'échantillon est traité avec une solution de *bioxyde de sodium* à 10 °/₀, au bouillon pendant 5 minutes, puis lavé à l'eau froide et *séché*.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la solution après les 5 minutes d'ébullition.	Nuance de l'échantillon traité, lavé et séché
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Liq. rose clair.	Fibre rouge vif. Est avive.
	Benzopurpurine 4B.	— rose terne clair.	Fibre rouge.
	Purpurine brillante R	— rose saumon clair.	—
	Rouge diamine 5B.	— orangé jaune foncé.	—
	Purpurine diamine 3B.	— presque incolore rosée.	Le rouge a pâli et terni.
	Rouge toluylène.	— rose grisâtre très clair.	Rouge légèrement terni.
	Écarlate Colombia solide 4B.	— rose saumon terne sale.	Fibre rouge.
	Benzo écarlate solide 4BS.	— orangé jaune foncé.	Décoloré rose saumon pâle.
	Écarlate brillant diamine S.	— rose saumon très clair.	Fibre rouge.
	Rouge dianthine 4B.	— ponceau orangé vif.	Décol. rose saumon très pâle.
	Purpurine diamine 6B.	— presque incolore, rosée.	Le rouge est devenu plus vif.
	Rouge solide diamine F.	— jaune d'or foncé.	Décol. brun rouge sale clair.
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— presque incolore, salie.	Fibre rouge terne.
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— rose saumon clair.	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— rose assez vif.	Décoloré rose assez vif.
Rouge de paranitraniline.		— brun rouge viol. terne foncé.	Devenu rouge brun sale.
Rouges d'alizarine.	Certains.	— violet noir foncé, p. incolore.	Fibre décolorée, blanche.
	D'autres.	— gris violet clair.	Rouge légèrem. grenaté terni.

Tableau T.

L'échantillon est traité avec de l'*alcool éthylique* de densité 0,822 à 0,826 (T = 22° C.), à froid, pendant *2 heures*.

Colorants teints sur coton.		Aspect de la liqueur après les 2 heures d'immersion.	Aspect de l'échantillon traité.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Liq. rouge ponceau clair.	Fibre rouge.
	Benzo purpurine 4B.	— —	—
	Purpurine brillante R.	— rose très clair.	—
	Rouge diamine 5B.	— rouge ponceau clair.	—
	Purpurine diamine 3B.	— —	—
	Rouge toluylène.	— rose très clair.	—
	Écarlate Colombia solide 4B.	— incolore.	—
	Benzo écarlate solide 4BS.	— presque incolore, rosée.	—
	Écarlate brillant diamine S.	— rose très clair.	—
	Rouge dianthine 4B.	— rouge ponceau clair.	—
	Purpurine diamine 6B.	— —	—
	Rouge solide diamine F.	— rouge rose clair.	—
Rouges diazotés et développés.	Rouge de primuline.	— rose très clair.	—
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— incolore.	—
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— ponceau (fluorescente).	—
Rouge de paranitraniline.		— jaune d'or vif.	—
Rouge d'alizarine.		— incolore.	

Tableau U.

L'échantillon est traité avec un peu d'*Eau régale* à froid, pendant 15 minutes, puis lavé et SÉCHÉ (par suite de la présence de chlorure ferrique, la liqueur est jaune olivâtre. Ce chlorure ferrique provient de l'acide chlorhydrique commercial jaune).

Colorants teints sur cotons.		Aspect de la liqueur après les 15 minutes d'immersion.	Aspect de l'échantillon traité, lavé et *séché*.
Rouges substantifs, teintures directes.	Rouge Congo.	Liqueur jaune brunâtre.	Fib. décol. Havane rose terne cl.
	Benzo purpurine 4B.	— brun jaunâtre.	— — Gris brun viol. terne sale.
	Purpurine brillante R.	— jaune brunâtre.	— — Gris violet terne clair.
	Rouge diamine 5B.	— brun jaunâtre.	— — Brun Havane jaunâtre terne clair.
	Purpurine diamine 3B.	— —	— — Gris viol. terne ass. foncé.
	Rouge toluylène.	— —	— — Gris rosé terne très clair.
	Ecarlate Colombia solide 4B.	— jaune olivâtre (non changée).	— — Viol. légèrem. rougeâtre terne clair.
	Benzo écarlate solide 4BS.	— — —	— — Jaune orangé clair.
	Ecarlate brillant diamine S.	— — —	— — Gris viol. rougeâtre terne assez foncé.
	Rouge dianthine 4B.	— — —	— — Orangé légt rosé clair.
	Purpurine diamine 6B.	— brun jaunâtre.	— — Gris viol. rougeâtre terne assez foncé.
Rouges diazotés et développés.	Rouge solide diamine F.	— jaune brunâtre.	— — Havane terne clair.
	Rouge de primuline.	— jaune olivâtre (non changée).	Fibre *rouge ponceau terne (bonne résistance).*
	Diazo écarlate brillant 2BL.	— — —	Fib. décol. Jaune orangé brunâtre clair.
Rouge sur tannin.	Rouge basique (mélange).	— vert terne.	Fib. décol. Violet rougeâtre terne clair.
Rouge de paranitraniline.		— jaune olivâtre (non changée).	Fibre *rouge vif (résistance parfaite).*
Rouge d'alizarine.		— — —	Fibre décolorée. Orangé.

Les tableaux V, X, Y, Z indiquent :

V, l'action des différents réactifs sur les Rouges substantifs, teintures directes, qui deviennent *noirs* ou *marron noir* par l'action de l'*acide acétique* concentré et froid.

X, l'action des différents réactifs sur les Rouges substantifs, teintures directes, qui restent *rouges* ou deviennent légèrement plus foncés par l'action de l'*acide acétique* concentré et froid.

Y, l'action des différents réactifs sur les Rouges substantifs, teintures diazotées et développées et sur le Rouge basique (mélange de colorants basiques).

Z, l'action des différents réactifs sur les deux rouges vraiment solides : Rouge de Paranitraniline et Rouge d'Alizarine.

Tableau V.

Rouges substantifs, teintures directes, qui deviennent *noirs* ou *marron noir* par l'action de l'*acide acétique* concentré (8° B.) et froid.

RÉACTIFS.	Rouge Congo.	Benzo purpurine 4B.	Purpurine brillante B.	Rouge diamine 5B.	Purpurine diamine 6B.
Une goutte d'*acide nitrique* concentré sur l'échantillon....	Noir.	Noir bleuté.	Noir.	Noir.	Noir
Une goutte d'*acide sulfurique* concentré sur l'échantillon.	—	—	Noir bleuté.	—	—
Une goutte d'*acide acétique* concentré sur l'échantillon...	—	Marron noir.	Marron noir.	Marron rougeâtre très foncé.	Noir marron.
Une goutte d'*acide formique* concentré sur l'échantillon..	—	Noir bleuté.	Noir bleuté.	Noir.	Noir marron foncé.
30 minutes en *acide sulfurique* concentré, versé dans l'eau 30 minutes.....	Liqueur gris bleuté clair. Fibre noire.	Liqueur gris bleuté clair. Fibre noire.	Liqueur gris mauve rougeâtre clair. Fibre noire.	Liqueur gris bleuté clair. Fibre noire.	Liqueur rose brunâtre pâle. Fibre marron noirâtre.
30 minutes en *acide nitrique* concentré, versé dans l'eau 30 minutes.....	Liqueur havane très pâle. Fibre noire.	Liqueur havane clair terne. Fibre noire.	Liq. havane marron rosé. Fibre noir brun.	Liq. havane marron rosé. Fibre noir brun.	Liqueur rose terne très pâle. Fibre gris violacé.
Carbonate de soude 10 °/₀, 5 minutes d'ébullition.....	Liqueur rose ponceau.	Liqueur rose ponceau.	Liqueur rose ponceau.	Liqueur rose ponceau.	Liqueur havane rose clair.
Chlorure de chaux 3 °/₀₀ D = 1015 à 1020, bouillon 2 ou 3 minutes....	Fibre jaune clair.	Jaune clair.	Jaune clair.	Jaune clair.	Havane très clair.
Acide chromique 10 °/₀, chauffage au bouillon; lavage *immédiat*.....	Décoloré.	Décoloré.	Décoloré.	Décoloré.	Décoloré.
Chlorure de titane 10 °/₀, 1 ou 2 minutes d'ébullition.....	—	—	—	—	—
Hydrosulfite de soude 10 °/₀, 2 ou 3 minutes d'ébullition	—	—	—	—	—
Sel d'étain 10 °/₀ et *ac. chlorhydrique*, 5 min. d'ébullition.	—	—	—	—	—
Sulfate de cuivre 10 °/₀, 5 minutes d'ébullition.....	Brun noir foncé légèrement rougeâtre. Liqueur rose clair.	Terni. Liqueur normale. Liqueur rose terne clair.	Terni. Liq. vert olive terne. Liqueur rose saumon clair.	Terni. Liqueur normale. Liqueur orangé jaune foncé.	Terni. Liqueur normale. Liq. presque incolore, rosée.
Bioxyde de sodium 10 °/₀, 5 minutes d'ébullition...	Fibre rouge vif.	Fibre rouge.	Fibre rouge.	Fibre rouge.	Fibre rouge plus vif.
Alcool éthylique, D = 0,822 à 0,826, T = 22° C., 2 heures à froid.....	Liqueur rouge ponceau clair.	Liqueur rouge ponceau clair.	Liqueur rose très clair.	Liqueur rouge ponceau clair.	Liqueur rouge ponceau clair.
Eau régale, 15 minutes à froid. L'échantillon est lavé et séché.....	Fibre décolorée, havane rose terne clair.	Fibre décolorée, gris brun violet terne sale.	Fibre décolorée, gris violet terne clair	Fibre décolorée, brun havane jaunâtre très clair.	Fibre décolorée, gris violet rougeâtre assez foncé.

Tableau X.

Rouges substantifs, teintures directes, qui restent *rouges* ou deviennent légèrement plus foncés par l'action de l'*acide acétique concentré* (8° B.) et froid.

RÉACTIFS.	Purpurine diamine 3B.	Rouge toluylène.	Écarlate Colombia solide 4B.	Benzo écarlate solide 4BS.	Écarlate brillant diamine S.	Rouge dianthine 4B.	Rouge solide diamine F.
Une goutte d'*acide nitrique* concentré.....	Noir.	Rouge grenaté noirâtre foncé.	Noir.	Rouge.	Noir.	Rouge très foncé	Noir.
Une goutte d'*acide sulfurique* —	—	Rouge noirâtre.	—	Marron rouge noirâtre.	—	Fonce, devient noirâtre.	—
Une goutte d'*acide acétique* —	Rouge foncé brunâtre.	Rouge.	Rouge.	Rouge.	Rouge, fonce légèrement.	Rouge.	Rouge, fonce légèrement.
Une goutte d'*acide formique* —	—	Rouge, fonce légèrement.	Rouge, fonce légèrement.	—	—	—	Rouge foncé brunâtre.
30 minutes en *acide sulfurique*, versé dans l'eau 30 minutes.....	Liq. gris ardoise clair. Fibre noire.	Liq. bleu cendré ardoisé clair. Fibre bleu cendré terne.	Liq. gris mauve rosé terne clair. Fibre noir mauve brunâtre.	Liq. rose brunâtre pâle. Fibre rouge ponceau.	Liq. légèrement rosée. Fibre marron noirâtre.	Liq. rouge ponceau (précipité). Fibre rouge.	Liq. légèrement brunâtre. Fibre marron noirâtre.
30 minutes en *acide nitrique*, versé dans l'eau, 30 minutes.....	Liq. gris rose pâle. Fibre gris violacé.	Liq. rose lég. violacé brunâtre. Fibre mauve grisâtre sale.	Liq. havane rose clair. Fibre noire mauve grenaté terne.	Liq. havane très pâle. Fibre rouge.	Liq. rose terne très pâle. Fibre violet noirâtre sale.	Liq. presque incolore. Fibre rouge.	Liq. havane pâle. Fibre décolorée, havane terne clair.
Carbonate de soude 10 %, 5 min. d'ébullition..	Liq. rose ponceau.	Liq. rose ponceau.	Liq. rose ponceau.	Liq. rose ponceau.	Liq. rose ponceau.	Liq. rouge ponceau clair.	Liq. rose grisâtre très clair.
Chlorure de chaux 3 %, D = 1015 à 1020, bouillon 2 ou 3 minutes.....	Décoloré.	Décoloré.	Décoloré.	Décoloré.	Décoloré.	Décoloré.	Jaune serin.
Ac. *chromique* 10 %, bouillon et lavage *immédiat*.	—	—	—	—	—	—	Décoloré.
Chlorure de titane 10 %, 1 ou 2 min. d'ébullition.	—	—	—	—	—	—	—
Hydrosulfite de soude 10 %, 2 ou 3 m. d'ébullit.	—	Éclairci, rouge rosé	Écl., rouge rose.	Rouge.	Écl., rouge rose.	—	—
Sel d'étain 10 %, et *acide chlorhydrique*, 5 minutes d'ébullition.....	—	Décoloré.	Décoloré rose saumon.	Rouge bleuté.	Décoloré rose saumon.	Décoloré rose saumon.	—
Sulfate de cuivre 10 %, 5 minutes d'ébullition.	Terni. Liq. normale.	Terni. Liq. normale.	Terni. Liq. olive verdâtre clair.	Terni. Liq. normale.	Terni. Liq. olive verdâtre terne.	Terni. Liq. normale.	Terni. Liq. normale.
Bioxyde de sodium 10 %, 5 minutes d'ébullition.....	Liq. presque incolore, rosée. Fibre rouge terne éclairci.	Liq. rose grisâtre très clair. Fibre rouge.	Liq. rose saumon sale. Fibre rouge.	Liq. orangé jaune foncé. Fibre décolorée rose saumon pâle.	Liq. rose saumon très clair. Fibre rouge.	Liq. ponceau orangé vif. Fibre décol. rose saumon tr. pâle.	Liq. jaune d'or foncé. Fibre décol. brun rouge sale clair.
Alcool éthylique, D = 0,822 à 0,826, T = 220° C. 2 heures à froid.....	Liq. rouge ponceau clair.	Liq. rose très clair.	Liq. incolore.	Liq. presque incolore, rosée.	Liq. rose très clair.	Liq. rouge ponceau clair.	Liq. rouge rose clair.
Eau régale, 15 minutes à froid. L'échantillon est lavé et séché.	Fibre décolorée, gris violet terne assez foncé.	Fibre décolorée, gris rosé terne très clair.	Fibre décolorée, violet légèrement rougeâtre terne clair	Fibre décolorée, jaune orangé clair.	Fibre décolorée, gris violet rougeâtre terne assez foncé.	Fibre décolorée, orangé légèrement rosé clair.	Fibre décolorée, havane terne clair.

Tableau Y.

Rouges substantifs, teintures diazotées et développées et rouge sur tannin.

RÉACTIFS.	Rouge de primuline.	Diazo écarlate brillant 2BL.	Rouge lasique (mélange).
Une goutte *acide nitrique* concentré.	Rouge foncé.	Rouge très foncé.	Bleu terne décoloré.
Une goutte *acide sulfurique* concentré	Marron rouge noirâtre.	Marron noirâtre.	Bleu clair assez vif.
Une goutte *acide acétique* concentré.	Rouge.	Rouge.	Rouge.
Une goutte *acide formique* concentré	—	Rouge, foncé un peu.	—
30 minutes en *acide sulfurique*, versé dans l'eau 30 minutes	Liq. rose brunâtre pâle. Fibre rouge.	Liq. rose brunâtre pâle. Fibre rouge brun.	Liq. gris olive verdâtre clair. Fibre marron olivâtre sale.
30 minutes *acide nitrique*, versé dans l'eau 30 minutes	Liq. jaune havane très clair. Fibre rouge.	Liq. incolore. Fibre rouge foncé.	Liq. olive verdâtre clair. Fibre décolorée.
Carbonate de soude 10 % 5 min. d'ébullition	Liq. incolore.	Liq. incolore.	Liq. rose bleuâtre fluorescente.
Chlorure de chaux 3 %. D = 1015 à 1020, bouillon 2 ou 3 minutes	Jaune serin.	Décoloré blanc.	Décoloré jaune paille clair.
Acide chromique 10 % bouillon et lavage *immédiat*.	Décoloré jaune légèrement orangé.	Décoloré.	Décoloré.
Chlorure de titane 10 %, 1 ou 2 min. d'ébullition.	Décoloré jaune vif lég. orangé.	—	Décol. brun havane. lég. rosé clair.
Hydrosulfite de soude 10 %. 2 ou 3 min. d'ébullit.	Orangé rougeâtre. liq. jaune.	Éclairci, rouge rosé.	Décoloré brun rougeâtre terne clair. liq. orangé.
Sel d'étain 10 %, et *acide chlorhydrique*, 5 minutes d'ébullition	Rouge ponceau.	Rouge ponceau.	Fortement éclairci. rose violacé vif.
Sulfate de cuivre 10 %. 5 minutes d'ébullition	Terni. liq. normale.	Terni. liq. normale.	Terni. liq. marron jaune rougeât. terne.
Bioxyde de sodium 10 %, 5 minutes d'ébullition.	Liq. presque incolore, salie. Fibre rouge terne.	Liq. rose saumon clair. Fibre rouge terne.	Liq. rose assez vif. Fibre décolorée rose assez vif.
Alcool éthylique. D = 0,822 à 0,826, T = 22° C., 2 heures à froid	Liq. rose très clair.	Liq. incolore.	Liq. ponceau fluorescente.
Eau régale, 15 minutes à froid. L'échantillon est lavé et sèche	Fibre rouge ponceau terne (bonne résistance).	Fibre décolorée, jaune orangé brunâtre clair.	Fibre décolorée. violet rougeâtre terne clair.

Tableau Z.

Rouge de paratranilline et rouge d'alizarine.

RÉACTIFS.	Rouge de paratranilline.	Rouge d'alizarine
Une goutte *acide nitrique* concentré	Rouge.	Orangé rougeâtre.
Une goutte *acide sulfurique* concentré	—	Jaune serin.
Une goutte *acide acétique* concentré	—	Rouge.
Une goutte *acide formique* concentré	—	—
30 minutes en *acide sulfurique*, versé dans l'eau 30 minutes.	Liq. rouge ponceau orangé clair. Fibre rouge vif.	Liq. jaune serin. Fibre jaune serin.
30 minutes en *acide nitrique*, versé dans l'eau 30 minutes.	Liq. presque incolore rosée. Fibre rouge vif.	Liq. jaune très claire. Fibre orangé vif.
Carbonate de soude 10 %, 5 minutes d'ébullition	Liq. peu colorée, rose ponceau. Fibre rouge.	Liq. grenat vif foncé. Fibre décolorée. (Certains.) Liq. incolore. Fibre rouge. (D'autres.)
Chlorure de chaux 3 %. D = 1015 à 1020, bouillon 2 ou 3 minutes	Liq. jaunâtre. Fibre rouge, pâli légèrement.	Décolor. blancs. (Certains.) Resistent bien, rouge. (D'autres.)
Acide chromique 10 %. bouillon et lavage *immédiat*	Reste rouge. pâli lég.	Décoloré blanc.
Chlorure de titane 10 %, 1 à 2 minutes d'ébullition	Fortement éclairci. rose saumon clair.	Décol. olive verdâtre très clair, tend a brunir au lavage. (Certains.) Décolorés gris souris brunâtre foncé. (D'autres.)
Hydrosulfite de soude 10 %. 2 à 3 minutes d'ébullition	Rouge.	Rouge.
Sel d'étain 10 %, et *acide chlorhydrique*, 5 minutes d'ébullition	Rouge vif.	Liq. jaune vif foncé. Fibre orangé jaune vif.
Sulfate de cuivre 10 %. 5 minutes d'ébullition	Marron rougeâtre vif foncé (nuance franche).	Peu changé, terni.
Bioxyde de sodium 10 %, 5 minutes d'ébullition	Liq. brun rouge violacé terne foncé. Fibre rouge brun sale.	Liq. violet noir foncé puis incolore, fibre décolorée blanche. (Certains.) Liq. gris violet clair, fibre rouge lég. terni. (D'autres.)
Alcool éthylique, D = 0,822 à 0,826. T = 22° C., 2 h. à froid.	Liq. jaune d'or vif.	Liq. incolore.
Eau régale. 15 minutes à froid. L'échantillon est lavé et sèche	Fibre *rouge vif* (*résistance parfaite*).	Fibre décolorée. orangé.

Lorsque le Rouge à analyser est une couleur composée, par exemple :

a. — Mélange de plusieurs rouges directs; Rouge congo et Purpurine brillant R, Rouge Toluylène et Rouge Dianthine 4 B, etc.

b. — Fond rouge substantif, teinture directe *ou* diazotée et développée avec un remontage (avivage) en rouge basique (Rhodamine, safranine).

c. — Fond de Rouge de Paranitraniline avec un avivage basique.

d. — Teinture composée de 1/2 rouge de Paranitraniline et 1/2 teinture directe en Rouge substantif, etc.

Les tableaux A, B, C et D seront encore utilisés avec succès :

a. — Habituellement pour obtenir la nuance exigée par la clientèle, on mélange ensemble soit des Rouges bon marché, qui ne résistent pas à l'action des acides organiques, soit des Rouges qui résistent à cette action et restent rouges. On les distinguera parfaitement en employant ma méthode.

b. — L'avivage, ordinairement peu important, influe peu sur le résultat de l'analyse.

c. — L'avivage n'influe pas sur le résultat de l'analyse.

d. — Prendre un rouge de Paranitraniline *pur*, le traiter à l'acide chromique (voir tableau N). Traiter l'échantillon à analyser également à l'acide chromique et comparer la teinte des échantillons traités. On pourra ainsi juger de la quantité approximative de Rouge de Paranitraniline fixée sur la fibre de l'échantillon à analyser.

Les indications fournies par les tableaux E à U et les tableaux V à Z seront d'une grande utilité lorsqu'un doute ou une réaction indécise feront hésiter sur la nature d'un rouge analysé.

Dans un prochain article, je vous parlerai de l'analyse des noirs teints sur coton.

N. B. — *Abréviations :*

liq.	=	liqueur.
légt	=	légèrement.
tr.	=	très.
cl.	=	clair.
ponc.	=	ponceau.
éch.	=	échantillon.
fonc.	=	foncé.
décol.	=	décoloré.
p.	=	puis.
as.	=	assez.
n.	=	noir.

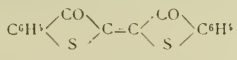
SUR LE ROUGE DE THIOINDIGO

(Voir les échantillons nos 97 à 100.)

NOTE DE M. R. WIRTHER (1)

La maison Kalle et Cie est sur le point de livrer au commerce un nouveau colorant, le *thioindigorot B*, qui, par sa composition et ses propriétés, est particulièrement intéressant.

Le nouveau colorant (2) possède la formule de l'indigo, dans laquelle le groupe imide NH serait remplacé par du soufre.



Les deux matières colorantes ont certains caractères communs, par exemple, l'insolubilité dans les dissolvants ordinaires, la solubilité dans l'acide sulfurique concentré et la faculté de se sublimer. Mais le rouge de thioindigo est caractérisé par la magnifique fluorescence rouge jaune de ses solutions dans le chloroforme, le sulfure de carbone et le toluène, etc.

L'emploi du nouveau colorant repose sur la propriété qu'il a de former un leucodérivé, qui possède une affinité suffisante pour les fibres textiles. Les réducteurs, comme l'hydrosulfite, le sulfate ferreux, le sulfure de sodium, le dissolvent en jaune. La laine, la soie et le coton retirent le leucodérivé de ses dissolutions : au contact de l'air, il se réoxyde sur la fibre en rouge. La cuve se fait beaucoup plus vite et plus facilement que celle de l'indigo et les teintures sont beaucoup plus égales. De plus, le nouveau colorant se comporte comme un colorant soufré et peut se teindre en présence de sulfure de sodium.

(1) *Färber-Zeit.*, 1906, p. 85.

(2) Le rouge de thioindigo a été découvert par M. Friedlaender (*R. G. M. C.*, 1906, p. 116).

Les nuances obtenues en teinture ou en impression sont remarquablement solides, à la lumière, au chlore et aux influences atmosphériques. Un tissu de coton teint en rouge de thioindigo, traité par de l'hypochlorite de soude suffisamment concentré, est complètement détruit et le colorant rouge inaltéré surnage à la surface de la solution,

Teinture sur coton. — On peut employer les cuves à l'hydrosulfite, au sulfate de fer, à la poudre de zinc, etc., ou se servir du sulfure de sodium. Les nuances obtenues, depuis le rouge foncé jusqu'au rose, sont parfaitement égales, et possèdent une grande solidité au lessivage, au savon, à l'eau, aux acides, à la lumière, et aux agents oxydants (chlorure de chaux, eau oxygénée, etc.). En raison de sa solidité, le rouge de thioindigo convient pour l'article tissé en couleurs, qui est soumis à un blanchiment ou chlore, et pour l'obtention de tous roses bleuâtres sur fils à broder, pour rideaux, etc. Les nuances obtenues avec le rouge de thioindigo supportent le mercerisage, sans subir de changement.

Le nouveau colorant peut être teint avec l'indigo et les autres colorants pour cuves, en une seule cuve : mais il semble préférable d'opérer en cuves séparées. On peut le combiner avec les colorants soufrés et la primuline sur coton.

La laine peut être teinte en cuve à l'hydrosulfite ou en cuve de fermentation. On obtient un rouge vif, très solide au lavage, au savon, au foulon, au soufre, aux alcalis, aux acides bouillants, à la lumière et aux influences atmosphériques. En ajoutant de l'indigo à la cuve, on obtiendra des bleus, plus ou moins rougeâtres, et d'autant plus solides au frottement qu'ils renfermeront plus de rouge. En remontant, sur mordant de chrome, un mélange d'indigo et de rouge de thioindigo avec les jaunes de salicine A et D

ou le jaune au chrome S, on arrive à des bruns et des olives d'une solidité inconnue jusqu'à présent.

Teinture de la soie et de la soie artificielle. — Pour ces fibres on se sert de la cuve à l'hydrosulfite, qui donne les mêmes résultats qu'avec la laine : la soie chargée à l'étain se teint bien aussi.

Le rouge de thioindigo peut aussi servir à la teinture des tissus mixtes, en particulier des *Glorias*, laine et soie, en rose ou en rouge pour ombrelles : les nuances résistent très bien à la lumière et aux influences atmosphériques.

Impression. — L'impression du coton se fait aisément avec une couleur renfermant simplement de la soude caustique. Au vaporisage, la fibre du coton agit en présence de la soude, comme un réducteur, et le colorant passe à l'état de leucodérivé, qui se réoxyde en rouge à l'eau courante, ou mieux par un passage en bichromate de potasse ou en eau oxygénée. Le vaporisage se fait dans l'appareil breveté par Kalle et Cie en 1899 pour la fixation de l'indigo, et employé aussi souvent pour celle des colorants sulfurés : c'est un appareil à la continue, qui se différencie du petit Mather-Platt par un système de chauffage permettant d'avoir la vapeur à une température supérieure à 100°, et qui est construit de manière que l'évacuation de l'air par la vapeur se fasse aussi vite et aussi complètement que possible.

Pour les tons rouges pâles et les roses, on emploie 50 gr. de rouge de thioindigo en pâte à 20 % par kilog. de couleur, et un vaporisage de 3 minutes détermine la réduction complète du colorant. Pour les nuances plus foncées on ajoute de l'hydrosulfite à la couleur, 50 gr. et 75 gr. pour 100 gr. et 150 gr. de rouge à 20 %. On épaissit au britishgum.

Le rouge de thioindigo peut se teindre comme les colorants sulfurés. On étend d'eau et chauffe avec du sulfure de sodium : pour 1 kilog. de rouge à 20 %, on prend 1 litre d'eau et 300 gr. de sulfure de sodium. La réduction est complète au bout de 5 à 10 minutes, à la température de 60°. Pour dissoudre le sel de soude de leucodérivé qui s'est précipité, on double le volume avec de l'eau, et l'on verse la solution limpide jaune brun, qui se recouvre d'une fleurée abondante, dans le bain de teinture, monté avec 10 % de soude calcinée, 50 % de sel marin et 20 fois en eau le poids de la marchandise. On teint à froid, en manœuvrant au-dessous de la surface du liquide. Au bout de 10 minutes on a atteint le maximum d'intensité : on exprime, et suspend pour développer le rouge, puis on lave. Le bain ne s'épuise pas et ressert pour d'autres teintures, avec les proportions suivantes :

	I	II
Rouge de thioindigo..	15 %	12 %
Soude calcinée.....	10 —	1.2 —
Sel.....	50 —	0.6 —

Il se fixe donc environ 80 % du colorant employé.

Si au bout d'un certain temps les nuances sont plus faibles, on ajoute au bain un peu de sulfure de sodium.

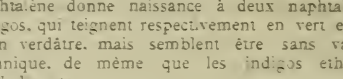
On peut combiner le rouge de thioindigo avec d'autres colorants soufrés, le brun thion R par exemple, qu'on teint à la manière ordinaire, et remonte à froid avec le rouge.

P.

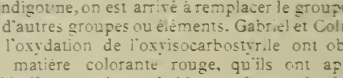
NOTE DE M. ED. KNECHT (1)

Les dérivés substitués de l'indigo, déjà connus, présentent un certain intérêt : les indigos bromés par exemple, pour leur nuance rougeâtre et les indigos chlorés pour leur résistance au chlorure de chaux. La substitution du noyau benzénique par celui du naphtalène donne naissance à deux naphtaleneindigos, qui teignent respectivement en vert et en brun verdâtre, mais semblent être sans valeur technique, de même que les indigos éthylés, méthylés, etc.

Dans la formule de constitution donnée par Baeyer à l'indigotine, on est arrivé à remplacer le groupe NH par d'autres groupes ou éléments. Gabriel et Colman, par l'oxydation de l'oxyisocarbostyrile ont obtenu une matière colorante rouge, qu'ils ont appelée *carbindigo*, et qui a probablement la constitution,

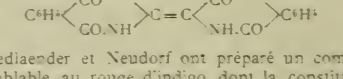


Friedlaender et Neudorf ont préparé un composé semblable au rouge d'indigo, dont la constitution probable est (2) :



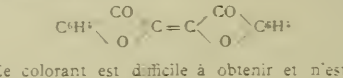
Ce colorant est difficile à obtenir et n'est pas solide.

Poursuivant ses recherches dans cette direction, Friedlaender est arrivé récemment à préparer un composé sulfuré, analogue au précédent, auquel il assigne la formule :

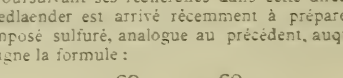


et qui est vendu sous le nom de rouge de thioindigo (Kalle et Cie).

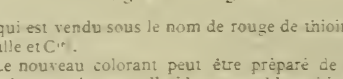
Le nouveau colorant peut être préparé de deux manières, soit avec l'acide monochloracétique et l'acide thiosalicylique, soit avec l'acide diazoanthranilique et l'acide thioglycolique, $CH^2.SH.CO^2H$. Mais dans les deux cas le produit obtenu est le phénylthioglycol-*o*.-carboxylique



qui fond à 213°. Bouilli avec les alcalis, il donne le corps :



qui, chauffé en milieu acide, perd CO^2 et donne du thioindoxyle,



Ce dernier, oxydé par un courant d'air, en présence d'un alcali caustique et de prussiate jaune, donne naissance au nouveau colorant.

Le rouge de thioindigo est vendu sous forme de pâte rouge bleuâtre, à 20 %.

On peut l'obtenir à l'état cristallisé, en desséchant la pâte au bain-marie, et en la traitant par le benzène dans un Soxhlet. Au bout de quelques

(1) *J. Soc. Dyers and Colourists*, 1906, p. 156.
(2) *R. G. M. C.*, 1906, p. 116.

heures, il se prépare un abondant dépôt de cristaux brun rougeâtre, à reflet métallique; on refroidit la liqueur, recueille les cristaux sur un filtre et les sèche. Sulfonés et titrés avec $TiCl^3$, ils donnent 100,1 % de matière colorante. Comme l'indigo, le nouveau colorant se sublime par la chaleur, et est insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis, mais à l'encontre de l'indigo, il se dissout facilement dans divers dissolvants organiques, chloroforme, éther, benzène, xylène, etc., en donnant des solutions rouges à fluorescence jaune intense. Il est aussi soluble dans l'alcool, mais sans fluorescence et se sépare par le refroidissement.

Dans l'acide sulfurique de concentration ordinaire, il se dissout en vert bleuâtre, en formant le sulfate du colorant, car celui-ci est complétement représipité par l'eau. L'acide sulfurique fumant donne une solution bleue, en chauffant un certain temps à 30°-40° : si l'on verse dans l'eau, on obtient une liqueur rouge bleuâtre d'un dérivé sulfonique. L'acide nitrique concentré semble sans action à froid, mais si l'on fait bouillir, il y a oxydation et formation d'une solution jaune. En ajoutant de l'acide nitrique concentré à la solution du colorant dans l'acide sulfurique ordinaire, la coloration vert bleuâtre vire au rouge jaunâtre, et l'addition d'eau donne un abondant précipité orange, peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans la soude caustique, avec une coloration orange intense. Il se forme peut-être un composé nitré.

Une des propriétés caractéristiques du nouveau colorant est sa résistance aux agents oxydants énergiques, et en cela il est comparable à l'indanthrène.

L'ébullition avec l'acide chromique, le prussiate rouge et la soude, ou le chlorure de chaux, le laisse indifférent. Les réducteurs alcalins, comme l'hydrosulfite de soude, le sulfate de fer et la soude, le zinc et la soude, le glucose et la soude, le réduisent facilement et le dissolvent à chaud, en donnant un leucodérivé en cuve jaune, d'où le rouge de thioindigo est régénéré par l'action de l'air. Il est aussi complètement réduit à l'ébullition par le sulfure de sodium et la soude caustique. Si la solution, obtenue avec le zinc et la soude caustique, est filtrée et refroidie, il se forme un magma de cristaux, qui constituent probablement le sel de soude du thioindigo blanc. On peut obtenir celui-ci à l'état libre, en acidulant la solution de ces cristaux dans l'eau chaude avec de l'acide chlorhydrique : il se forme un précipité blanc floconneux, qui ne rougit pas rapidement à l'air. D'une manière générale, le nouveau colorant est attaqué plus vite que l'indigo par les agents réducteurs, tandis que lui et son leucodérivé sont moins rapidement sensibles aux agents oxydants que l'indigo et l'indigo blanc.

L'auteur a trouvé que le coton piété en rouge de thioindigo, puis teint en cuve d'indigo, contenant un léger excès d'hydrosulfite, perd presque tout le colorant rouge et se trouve teint en indigo presque pur.

La teinture du rouge de thioindigo se fait comme celle de l'indigo, en cuves à l'hydrosulfite, sulfate de fer ou zinc.

Cuve à l'hydrosulfite. — On mélange en remuant bien :

50 k. rouge de thioindigo en pâte.
200 lit. eau.
250 — hydrosulfite à 16° B., chauffé à 40°.

après avoir brassé 1/2 heure, on ajoute :

10 lit. soude caustique à 40° B.
100 — eau.

(On peut remplacer la soude caustique par 15 kil. sel de soude.)

On brasse jusqu'à réduction complète, c'est-à-dire jusqu'à obtention d'une solution jaune et on met à 1000 lit. avec de l'eau. Au bout de douze heures, la liqueur claire, si on ne l'emploie pas immédiatement, doit être mise dans des touries ou des tonneaux.

Pour préparer l'hydrosulfite concentré, on emploie :

100 lit. bisulfite à 38° B.
13 k. 5 zinc en poudre.
15 lit. eau.

Maintenir la température au-dessous de 30°. Après avoir remué doucement, laisser reposer deux heures. Décanter et ajouter au liquide clair :

50 lit. lait de chaux à 20 %.

Laisser reposer six à douze heures, et décanter la liqueur claire, qui doit marquer environ 16° B.

Pour préparer une cuve à l'hydrosulfite de 1000 lit., on verse dans la cuve de teinture :

800 lit. eau à 20°-24°.
3 — 5 hydrosulfite à 16° B.
200 — cuve-mère.

Brasser doucement, laisser reposer une 1/2 heure et commencer à teindre. Si l'on teint à la continue, remplir la cuve de teinture avec la quantité susmentionnée de la cuve-mère, et ajouter de temps à autre de l'hydrosulfite, pour maintenir la cuve dans de bonnes conditions. Pour obtenir des nuances rose pâle, on emploie des cuves plus faibles.

Comme le rouge de thioindigo est facilement réduit par le sulfure de sodium, on peut l'employer comme couleur au soufre. On chauffe 1 kil. de colorant avec 300 gr. de sulfure de sodium cristallisé, dans 1 litre d'eau, 5 à 10 minutes à 60°, jusqu'à ce que la réduction et la dissolution soient opérées. Le bain est étendu convenablement d'après la nuance désirée, et on y ajoute 50 % de sel marin et 10 % de sel de soude. La quantité d'eau employée ne doit pas dépasser vingt fois le poids du coton. La teinture se fait le mieux à froid, et un contact de 10 minutes suffit pour atteindre le ton le plus intense : 80 % du colorant se trouvent fixés.

Le rouge de thioindigo, au point de vue de la durée de la teinture et de la température à laquelle elle s'effectue, diffère donc beaucoup des colorants sulfurés ordinaires.

Il peut s'employer pour l'impression du calicot, en couleur à la soude caustique, épaissie au britishgum : on vaporise rapidement en vapeur exempte d'air et au-dessus de 100°. Comme dans la fixation de l'indigo, la fibre du coton elle-même agit comme réducteur. Si l'on fait bouillir avec de la soude caustique un tissu de coton teint en indigo et en rouge d'indigo, ce dernier, se réduisant plus vite, est enlevé le premier.

Pour les nuances foncées, il est bon d'ajouter de l'hydrosulfite de soude à la couleur d'impression. Comme le rouge de thioindigo est facilement réduit par le glucose et la soude, il semble à l'auteur, qu'il serait préférable d'employer pour l'impression le procédé Schieper et Baum, qui permettrait d'associer le nouveau colorant à l'indigo. D'autres combinaisons sont du reste possibles, avec le rouge de primuline

developpé, par exemple : mais la nuance n'est pas suffisamment brillante, et la primuline n'est pas solide à la lumière. Les bruns et les olives obtenus avec le rouge de thioindigo et les jaunes de salicine au chrome ne présentent pas d'intérêt spécial.

On attache beaucoup d'importance aux nuances obtenues en cuves séparées ou dans la même cuve avec l'indigo, la nuance de ce dernier pouvant être rougie à volonté. Il y a une dizaine d'années on préférait un indigo naturel, renfermant de l'indirubine, à un indigo de qualité supérieure, mais contenant peu de rouge : aujourd'hui, on ajoute moins d'importance à la présence de l'indirubine, car on a reconnu qu'elle se transforme dans la cuve en indigotine, par transposition moléculaire.

L'auteur croit, qu'à cause de la grande différence de comportement que présentent l'indigo et le rouge de thioindigo dans la cuve à l'hydrosulfite, il sera difficile d'obtenir avec certitude des nuances de bleu rougeâtre : mais en piétant d'abord en rouge de thioindigo dans une cuve à l'hydrosulfite et en remontant ensuite en indigo dans une cuve en zinc, il a obtenu des résultats réellement encourageants.

Le coton piété avec une nuance claire de rouge de thioindigo, et remonté en indigo dans une cuve au zinc, avec du coton blanc, prend une nuance bleue, dont l'intensité paraît double de celle du coton blanc. On produit aussi une bonne nuance de violet avec l'indanthrène et le rouge de thioindigo, mais malheureusement, le vaporisage sous pression, destiné à rendre le bleu solide au chlore, affaiblit beaucoup le rouge.

Pour laine et soie, le nouveau colorant présente aussi de l'intérêt : en teignant en cuve à l'hydrosulfite on obtient des nuances allant du rose au cramoisi d'une solidité sans égale. Il est possible que le dérivé sulfoné, qui teint comme le carmin d'indigo sur bain acide, soit plus intéressant pour ces fibres. La laine ainsi teinte a une nuance très voisine de la fuchsine, et semble solide au foulon : la solidité à la lumière n'a pas été examinée.

La découverte de Friedlaender peut être considérée comme une des plus importantes, sinon la plus importante dans la chimie de l'indigo, depuis la synthèse de Heumann, qui a permis la fabrication industrielle de ce dernier. Une nouvelle voie se trouve ouverte, et il n'y aurait rien de surprenant que d'autres colorants de la même classe ne proviennent directement ou indirectement de cette découverte. Ce qui serait à désirer, ce serait un rouge de la nuance du rouge turc. L'introduction de groupes nitro résoudrait peut-être la question, car du coton teint en nuance suffisamment foncée avec le rouge de thioindigo, plongé dans l'acide nitrique concentré, perd sa nuance bleuâtre et prend une nuance d'un rouge jaunâtre, tandis que le coton se trouve mercerisé.

R.

NOTE DE LA MAISON KALLE

Échantillons 97 et 98. — Pour les préparer on a employé le procédé suivant. 50 kil. rouge de thioindigo B en pâte 20 % sont chauffés avec 150 lit. d'hydrosulfite à 18° B. et 10 à 12 lit. de soude à 40° B., à la température de 50°-60°. Quand tout le colorant est réduit et dissous, on ajoute une quantité convenable de cette solution au bain de teinture, qui est chauffé vers 60° et additionné d'un peu d'hydrosulfite, pour empêcher l'oxydation du colorant par l'air contenu dans l'eau. On introduit la laine mouillée, et la manœuvre, d'après la nuance cherchée, 10 à 30 minutes, puis on la lève et l'exprime. Le bain de teinture renferme 100 lit. eau pour 1 kil. de laine. Le rouge de thioindigo s'oxydant à l'air sensiblement moins vite que l'indigo, on obtient facilement des teintures bien égales.

Pour les nuances roses délicates, on travaille en cuves, renfermant par litre 2 à 3 gr. du colorant en pâte : pour les nuances plus foncées, on en prend 5 gr. par litre. L'alcalinité de la cuve doit être telle, que 100 c. c. demandent, pour être neutralisés, 10 c. c. d'acide sulfurique à 1 %. On ajoute, suivant les besoins de l'hydrosulfite, du bisulfite ou de la soude. Comme le rouge d'indigo s'oxyde lentement et se réduit facilement, la conduite de la cuve est plus simple que celle des cuves d'indigo. En général on n'emploie que la moitié de l'hydrosulfite qu'exige l'indigo.

Pour l'*échantillon 97*, la laine en bourre a été teinte en 4 passes en 30 minutes. Pour l'*échantillon 98*, la laine en bourre a été teinte en bleu d'indigo moyen, en cuve à fermentation, et a reçu 2 passes de rouge de thioindigo B ; puis on a lavé, mordancé avec 3 % lignorosine, 1.25 % bichromate et 1 % acide sulfurique et teint avec 2 % de jaune de salicine B. Dans les deux cas la laine teinte a été mélangée avec la moitié de son poids de laine blanche et transformée en drap. Les pièces ont été dégommées 4 heures 1/2, foulées 6 heures, lavées 4 heures, carbonisées 1 heure 1/2, décaties 10 minutes à la pression d'une atmosphère et finies. Le rouge de thioindigo s'est très bien comporté dans toutes ces opérations, et s'est manifesté comme solide au foulon et au décatissage à l'égal de l'indigo.

Voici quelques formules pour l'impression en grand des tissus de coton :

Épaississant R au britishgum.

Britishgum fortement grillé	480 gr.
— faiblement grillé	120 —
Eau	400 —

Recette 3. (*Éch. n° 99.*)	Rose.	Rouge.
Épaississant R	250 gr.	200 gr.
Soude 45° B	550 —	550 —
Rouge thioindigo	15 -	150 —
Hydrosulfite NF	0 —	75 —
Eau	185 —	25 —

Recette 4.	Rose.
Épaississant R	200 gr.
Soude 45° B	550 —
Rouge thioindigo	65 —
Indigo pâte 20 %	35 —
Hydrosulfite NF	50 —
Eau	100 —

Recette 5.	Rouge
Épaississant R	200 gr.
Soude 45° B	550 —
Rouge thioindigo	150 —
Hydrosulfite NF	75 —
Eau	25 —

Le noir imprimé en même temps est le noir-bleu thion BD.

Recettes 6 et 8. (*Éch. n° 100.*)	Rouge.
Epaississant R	250 gr.
Soude 45° B	550 —
Rouge thioindigo	30 —
Eau	170 —

Avec du rouge de la recette 6 on a imprimé de l'indigo. De même, avec la recette 8, on a imprimé simultanément du vert thion 2G.

Recette 7.	Rouge.
Épaississant R	200 gr.
Soude 45° B	550 —
Rouge thioindigo	95 —
Indigo pâte 20 %	5 —
Hydrosulfite NF	50 —
Eau	100 —

Après l'impression, sécher, vaporiser 3 minutes à 106°-108°, passer environ 1 minute dans un bain tiède renfermant 10 gr. acide chlorhydrique concentré et 2 gr. bichromate par litre et laver au large.

A PROPOS DE LA TEINTURE SUR APPAREILS (1)

RÉPONSE A M. GRAEBLING

« Monsieur Graebling, à la page 139 du n° 113 de la *Revue*, vous analysez ma réponse à votre article du numéro 110, page 33. Je ne veux pas vous suivre dans vos projets d'avenir, de décentralisation des métiers à tisser, en partie occasionnée par l'application de la journée de huit heures. Nietzche a dit : « L'homme a été « élevé par ses erreurs; en premier lieu, il ne se « voit toujours qu'incomplètement. » Comme l'Industrie est l'œuvre de l'homme, elle suit la même règle et, que vous ayez tort ou raison, vos assertions feront avancer la question de suppression du canetage. Comme vous, je crois que, de plus en plus, les filés sortiront tout teints de la filature et que la déviderie et la bobinerie n'auront plus leur raison d'être; mais, où je ne suis plus d'accord avec vous, c'est quand vous avancez que les filateurs teindront chez eux le coton en bourre, « cela ne *changerait en « rien* leur fabrication qui *restera telle* ». Il y a longtemps que le filateur d'écru ferait du teint s'il en était ainsi, mais, au risque d'avoir de grands ennuis, le filateur qui filera du coton bourre en couleurs, devra bien se garder de carder du coton écru à côté d'une carde, ou batteur travaillant du coton teint. Ce qui fait que, quand un filateur travaillera du coton teint en bourre, ce sera par très grandes quantités, 500 ou 1000 kilogrammes, ou pas du tout. Il n'en est pas de même, quand le filateur teint son coton après la carde, alors, il ne risque plus que la poussière des filaments de coton teint infectent l'écru ou le blanc. Dans ce cas, le coton demande, pour être teint, beaucoup plus de ménagements, et nombreuses sont les difficultés pour obtenir un bon résultat. Le filateur qui est habitué à ce qu'on lui serve des machines et des procédés marchant avec une régularité mathématique, n'a pas encore trouvé satisfaction dans ce qu'on lui a procuré, il faut espérer que l'Exposition Internationale de Tourcoing va faire avancer cette question et nous fera sortir l'appareil idéal.

Ce qu'on peut prévoir, c'est que le jour où le filateur pourra teindre ses 30 ou 50 kilogrammes de coton en bobines de banc-à-broche, sans gêner en quoi que ce soit la filature des bobines de coton écru, se travaillant en même temps que le coton teint, le teinturier façonnier pourra disparaître.

« Maintenant, permettez-moi de vous dire, Monsieur Graebling, que je ne partage pas du tout votre manière de voir, quant à l'emploi de marques spéciales de noirs sulfurés que vous préconisez. Vos essais de solubilité que vous nous décrivez prouvent qu'il se trouve, sur le marché, des noirs additionnés, plus ou moins, de sulfures et polysulfures. Si une marque se dissout moins qu'une autre, on ajoute du sulfure de sodium et, dans ce cas, le prix du colorant doit être diminué de la valeur du sulfure que vous ajoutez. Vous travaillerez aussi bien, sinon mieux, avec les produits venant de Saint-Denis ou de Bâle, qu'avec des produits venant d'Elberfeld, de Berlin ou de Franckfort. »

Danjoutin, le 20 mai 1906.

E. STEINER.

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1906, t. **10**, p. 139.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 2 mai 1906.*

Le secrétaire fait part de la mort de M. Henri Bagard, professeur à la faculté de Grenoble, et qui devait faire prochainement une deuxième conférence sur les propriétés du radium. Le comité s'associe au deuil de la famille et des amis de M. Bagard et leur adresse ses sympathies.

La séance est ouverte à 5 h. 3/4.

Présents : MM. Alb. Scheurer, secrétaire, Félix Binder, Léon Bloch, Cam. Favre, Henri Grosheintz, Rob. Hæffely, Ern. Keller, Ed. Kopp, Henri Schmid, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Ch. Weiss, Eug. Wild, Louis Zuber, Ferd. Oswald, total 17 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Enlevages blanc et multicolores sur grenat d'α-naphtylamine.* Pli cacheté n° 1559, du 25 août 1905, par MM. Baumann, Thesmar et Hug.

Les auteurs ont cherché à supprimer les inconvénients qu'entraîne l'introduction des sels de fer dans les enlevages à l'hydrosulfite-formaldéhyde et qui se manifestent principalement en excluant l'emploi des couleurs au tannin.

Ils ont constaté que pour augmenter l'acidité de la couleur pendant le vaporisage, condition reconnue par eux comme indispensable à un bon enlevage, on pouvait avoir recours à des sels à base volatile.

Les sels ammoniacaux ne se prêtent pas bien à ces fonctions. Par contre, parmi les bases essayées, l'o-anisidine a fourni les meilleurs résultats.

Les acides ou éthers acides qui se sont montrés comme les plus favorables sont, par ordre d'efficacité : l'acide lévulique, le tartrate de méthyle ou d'éthyle, l'acide oxalique, l'acide citrique, etc.

Une série d'échantillons accompagne ce pli, dont l'examen est confié à M. H. Schmid.

2. *Enlevages sur grenat d'α-napthylamine* au moyen du sulfoxylate-formaldéhyde. Pli cacheté n° 1574, du 18 octobre 1905, par MM. Scheunert et Frossart.

Les auteurs préparent leur couleur d'enlevant en chauffant le sulfoxylate-formaldéhyde avec l'épaississant aux environs de 60° et en y ajoutant l'aniline (ou xylidine) ; la température du mélange monte jusqu'à 70°. Avec cette méthode, on ronge parfaitement le puce d'α-naphtylamine, le rouge de paranitraniline, le bistre de chrysoïdine, etc.

Le pli a pour but de marquer la date de l'introduction de cette fabrication dans la maison Prochoroff.

M. H. Schmid présente au comité, au nom de M. Scheunert, une note additionnelle concernant le pli précédent. D'après cette note, l'efficacité de l'enlevage est considérablement augmentée par l'addition de certains sels ammoniacaux (carbonate, citrate, oxalate). L'addition de ces sels n'est nécessaire que pour le blanc. Suivent les recettes.

Ce pli et la note additionnelle sont renvoyés à l'examen de M. H. Schmid.

3. *Teinture des filés.* — L'éditeur Julius Springer, à Berlin, fait don à la Société industrielle de l'ouvrage : *Die Garnfärberei mit Küpe-Entwicklern*, de Franz Erban. Le Comité charge M. Léon Bloch de présenter un rapport sur ce livre.

4. *Fond rouge réservant une surimpression noire.* — M. Léon Bloch entretient le Comité d'un article qu'il a fait autrefois (1899 ou 1900) à Guntramsdorf, en collaboration avec M. Zeidler. Il s'agit d'un fond rouge diazo, réservant une surimpression noire. Le Comité demande à M. Bloch de rédiger sur ce sujet une note pour le Bulletin, et d'y joindre des échantillons.

5. *Moyen d'empêcher le brunissage des pièces plaquées en naphtol.* — Félix Binder fait la communication suivante :

Les tissus préparés en β-naphtol brunissent rapidement à l'air, par suite de l'oxydation du β-naphtol en présence de soude caustique. Parmi les procédés préconisés pour remédier à cet inconvénient, le plus répandu consiste à ajouter à la solution un réducteur, généralement de l'émétique Lauber et Caberti. Cette addition, cependant, ne suffit pas à préserver les pièces du brunissage au delà de 24 heures. La conservation du blanc peut être étendue bien au delà de cette limite si l'on met le β-naphtol en liberté sur le tissu même. Le procédé le plus simple consiste à passer les pièces foulardées dans une atmosphère chargée de vapeurs d'acide acétique. On obtient un effet semblable avec l'acide formique.

La séance est levée à 6 h. 3/4.

ROUEN. — *Séance du 27 avril 1904.*

Sont présents : MM. E. Blondel, O. Piequet, Calligé, Maubec, Balanche, Kien, V. Michel, A. Dubosc, Le Roy, Gasly, R. Blondel, R. Kœchlin, Levasseur, Dutoit, Ch. Reber, L. Rouen, G. Masure.

La séance est ouverte à 5 heures sous la présidence de M. E. Blondel.

Communication est donnée de la lettre de démission de M. G. Serracin. Le Comité décide à l'unanimité qu'une démarche sera faite auprès de notre Collègue pour le prier de revenir sur sa décision :

M. le Président donne lecture :

1° D'une lettre de M. Justin-Mueller demandant l'ouverture d'un pli cacheté (n° 742), déposé par lui en février 1905. Par ce pli l'auteur se réserve la priorité pour l'emploi de la sciure de bois dans la teinture des cannettes ou bobines par le système dit d'enpaquetage. Le Comité est d'avis de publier ce pli au bulletin ;

2° D'une lettre de M. J. Garçon, adressant ses remerciements au Comité de Chimie à l'occasion de la récompense qui lui a été décernée par la Société ;

3° D'une lettre du journal « l'Ami des Teinturiers », demandant l'échange avec notre bulletin. Le Comité de Chimie émet un avis favorable :

4° D'une lettre du Dr Margosches, accompagnant l'envoi d'une brochure intitulée : Die Viskose. Cette brochure est confiée à l'examen de MM. R. Blondel et G. Masure ;

5° D'un pli cacheté n° 461, de M. André Dubosc, sur la préparation des sulfo-cyanures alcalins.

D'un pli cacheté n° 459, de M. G.-A. Le Roy, sur un procédé de fabrication des asphaltes artificiels au moyen des résidus de distillation des pétroles bruts et du chlorure de soufre.

Le Comité vote l'impression de ces plis au bulletin ;

6° D'une communication de notre collègue, M. Courtonne, sur la substitution de l'oxalate de potasse ou de soude à l'oxalate d'ammoniaque dans l'analyse hydrotimétrique. Cette intéressante note sera lue en séance générale et publiée au bulletin. Le Comité adresse à M. Courtonne ses remerciements.

M. A. Dubosc donne lecture d'une petite note sur le tirage du sulfure de sodium par le sulfate de zinc, à propos de la récente communication de M. R. Blondel sur le même sujet. Cette note sera publiée au bulletin à la suite du travail de M. R. Blondel.

M. Le Roy, pour faire suite à la communication de M. Piequet sur le bétel et la noix d'arec mastificatoires des peuples Indo-Chinois, présente un spécimen d'un nouveau masticatoire dénommé « amylogène », fabriqué par M. Duhême, pharmacien à Courbevoie. Cette préparation est constituée par une résine aromatisée, alcalinisée par la chaux, mise sous forme de dragées. Remerciements.

Sur la proposition de M. G.-A. Le Roy, le Comité de Chimie, à l'unanimité, adresse à Mme Curie l'expression de ses vives condoléances.

M. Kœchlin présente quelques observations au sujet du rongeant au fer avec nitrite sur grenat d'α-naphtylamine de MM. Baumann et Thesmar et sur les particularités qu'il présente.

L'addition à l'hydrosulfite formaldéhyde épaissi, de nitrite et d'un sel de fer, donne lieu à la formation de nitrite de fer très instable qui se décompose peu à peu en produisant dans la masse, en présence de l'hydrosulfite, un dégagement d'oxyde azoteux. Le rongeant n'attaque le grenat que tant qu'il reste du nitrite non décomposé.

La présence de ricinate de soude dans le rongeant paraît retarder le dégagement de Az^2O, et améliore le blanc. Son action n'est pas simplement neutralisante : en imprimant le rongeant au nitrite de fer sans ricinate sur grenat huilé, le blanc est bien plus pur que sur non huilé.

Pour éviter la décomposition du nitrite dans le rongeant, on peut préparer le tissu soit en nitrite,

soit en sel de fer. La première solution, préparation en nitrite avec impression du rongeant à l'hydrosulfite contenant le sel de fer, ne donne qu'un enlevage très imparfait dans les finesses.

Le résultat est bien meilleur en préparant le tissu en citrate de fer neutralisé, à raison de 10 c. c. par litre, et huile pour rouge, et en imprimant le rongeant à l'hydrosulfite avec 10 gr. nitrine de soude par litre. Il est, dans ce cas, indispensable d'ajouter de l'huile pour rouge à la préparation ferrique, pour avoir un blanc tout à fait pur. Le ricinate de soude agit certainement dans ce cas comme dissolvant de la laque nitrée, et facilite l'attaque par le réducteur. Le Comité remercie vivement M. Kœchlin.

La séance est levée à 6 h. 1/2.

Séance du 11 mai 1906.

Présidence de M. Émile Blondel, Vice-Président.

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Membres présents : MM. O. Piequet, Balanche, Demarteau, Dutoit, Kien, R. Blondel, Maubec, Calligé, Gasly, L. Rouen, R. Kœchlin.

Absents et excusés : MM. Reber père, Ch. Reber, G. Masure.

M. O. Piequet termine la lecture de son importante étude de l'ouvrage de Nœlting : *Le noir d'aniline.* La dernière partie de cet ouvrage est consacrée à l'examen des essais pratiques des matières premières employées dans la fabrication du noir d'aniline; on y trouve enfin un tableau des principales réactions permettant de déterminer la nature des différents noirs teints ou imprimés sur la fibre.

M. Blondel se fait l'interprète du Comité en félicitant M. Piequet d'avoir mené à bien ce long et difficile travail qu'est la traduction d'un ouvrage scientifique et le remercie d'en avoir fait profiter le Comité.

Sur la demande de M. Piequet, une commission est nommée pour l'assister dans la revision et la mise au point de son travail en vue de la publication dans le bulletin. Cette commission est composée de MM. O. Piequet, E. Blondel, R. Kœchlin, E. Gasly.

M. le Président donne communication du programme du congrès des Sociétés normandes qui se tiendra à Lisieux en 1906. Ce programme, n'intéressant pas directement notre Comité, est renvoyé aux autres Comités.

La séance est levée à 6 heures 1/2.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

MATIÈRES COLORANTES (Les) en 1905, par M. **C. SCHWALBE** (*Chem. Zeits*, 1906, p. 101 et 124).

Produits intermédiaires. — La nitration des substances aromatiques nécessiterait un ensemble de recherches systématiques. Noelting a observé qu'en nitrant avec l'acide nitrique la *p.*-dichloracétanilide, on obtient une partie du dérivé ortho et cinq parties du dérivé para. Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique donne seulement le *p.*-dérivé. Au contraire, le dérivé acétylé de la *p.*-xylidine, nitré avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique donne un rendement en *o.*-dérivé bien plus grand qu'avec l'acide nitrique seul.

La nitration à chaud par l'acide nitrique étendu présente des côtés intéressants. D'après l'Akt. Ges. f. Anil. Fabrik., les arylsulfamides, c'est-à-dire les produits de condensation des amines et des sulfochlorures (par exemple le *p.*-toluène sulfochlorure) se nitrent facilement, par l'ébullition avec de l'acide nitrique étendu. Les arylsulfamides avec la position para libre donnent des *p.*-dérivés, et les arylsulfamides substituées en para, donnent les *o.*-nitrodérivés. Le *p.*-toluène sulfochlorure est un produit secondaire sans valeur de la fabrication de la saccharine.

L'*o.*-nitrotoluène renferme toujours de petites quantités du dérivé para et surtout du dérivé méta. On peut par un faible intervalle de température de refroidissement abaisser ces impuretés à 0,4 %.

La réduction des corps nitrés par les alcalis et l'alcool a été étudiée par Rotarski : si la température est élevée, il se produit un dérivé azoxy, et si elle est basse un dérivé aminé. Si l'on craint qu'à chaud il ne se produise une décomposition, on remplacera la soude alcoolique par la baryte alcoolique.

Blanksma a établi les conditions de réduction par l'étain et l'acide chlorhydrique. Avec les corps qui renferment déjà un groupe NH^2, la réduction du second groupe NO^2 élimine les Br, I, COOH, SO^3H, qui se trouvent en ortho ou en para, par rapport au groupe NH^2. S'il y a un OH, NH^2 ou un CH^3 en méta par rapport à ce dernier, l'élimination est encore plus aisée. Le dinitrobenzène sulfonique (**1.2.4**) et le bromodinitrobenzène (**1.2.4**) donnent tous les deux de la *m.*-phénylènediamine. Dans le chlorodinitrobenzène le chlore est certainement plus stable, car on obtient de la chloro-*m*-phénylènediamine.

Cohen et Candlish ont trouvé que, quand on réduit au moyen de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque alcoolique, la réduction est facilitée par les groupes acides et entravée par les groupes basiques et les influences stériques; ainsi, le chloronitrotoluène (**1.3.5**) se réduit facilement et le chloronitrotoluène (**1.3.6**) se réduit à peine. S'il y a deux groupes nitro, on sait que la réduction ne porte que sur un seul. Les mauvais rendements en présence d'un excès d'ammoniaque doivent être attribués à ce que des produits intermédiaires de la phénylhydroxylamine goudronnent, sous l'action de l'ammoniaque.

On peut aussi produire une réduction partielle avec les sulfures alcalins. L'acide acétylpicramique est transformé par Na^2S en nitroacétdiaminophénol, et le groupe acétyle n'est pas saponifié : d'autres réducteurs attaquent les deux NO^2.

D'après une remarque intéressante des Farbwerke de Hoechst, les *o.*-*p.*-diamino-phénols, sous l'action d'une molécule d'acide, ne sont substitués que dans la position para par rapport à l'hydroxyle, par exemple : l'*o.*-*p.*-diaminophénol-*o.*-sulfonique.

Il faut noter aussi les nouvelles méthodes d'obtention des alcools primaires, celle de Bouveault, qui transforme les éthers des acides aromatiques en alcools, en les traitant en solution alcoolique par le sodium. D'après Mettler, on arrive au même résultat avec l'hydrogène électrolytique. L'acide benzoïque métachloré donnera l'alcool benzylique métachloré, qu'on oxydera par l'acide nitrique et le bioxyde de

manganèse en *m*.-chlorobenzaldéhyde : celle-ci, nitrée, donnera la *m*.-chloro-*o*.-nitrobenzaldéhyde, avec laquelle on pourra faire du chlorindigo. Mais la *m*.-chlorobenzaldéhyde s'obtiendra certainement à meilleur compte, en partant de la benzaldéhyde. Les éthers acides, d'après Bogojawlenski et Narbult, s'obtiennent aussi bien avec le pyrosulfate de sodium, le sulfate de cuivre anhydre et de petites quantités d'acide sulfurique, qu'avec l'acide et l'alcool. C'est un avantage dans le cas où les corps sont sensibles à l'action des acides forts. Certains corps simples de la série du benzène n'ont pas encore été parfaitement étudiés : par exemple, on citera l'action du chlore sur le *p*.-chloronitrobenzène. Si l'on chlore le nitrobenzène à 100°, en présence d'un véhicule du chlore, on obtient le dérivé tétrachloré et au-dessus de cette température le dérivé pentachloré : le *p*.-chloronitrobenzène, dans ces conditions, donne nettement le dichloronitrobenzène (**1.2.4**). Le nitranisol ne se chlore pas régulièrement par les procédés ordinaires, parce que l'acide chlorhydrique formé le saponifie : d'après K. Oehler, cette saponification est évitée par la présence d'un peu d'acide acétique ou formique.

Holleman a constaté que le dinitrofluorobenzène (**2.4**) réagit 600 fois plus vite avec le méthylate de sodium que le dinitrochlorobenzène. Le brome et l'iode, comme on l'a constaté, étant plus mobiles que le chlore, on aurait pu s'attendre au résultat contraire.

Dans un article précédent, l'auteur avait signalé la synthèse d'une amidonaphtazine, capable de se diazoter et de se copuler, au moyen de la chrysoïdine et du β-naphtol. Les Farbwerke de Hoechst ont obtenu une α-β-amido-naphtazine asymétrique en fondant la β-naphtylamine avec les alcalis, nitrant et réduisant.

On sait que la fusion avec les alcalis de certaines oxynaphtalines sulfonées donne des résultats spéciaux. Kalle et Cie ont montré, il y a longtemps, que la **1.6.** dioxynaphtaline-**3**-sulfonique se transforme en **1.6-3**-trioxy-naphtaline, puis en *m*.-crésol. Meyer et Hartmann ont défini les conditions dans lesquelles se forme cette trioxynaphtaline et étudié ce corps.

Colorants du triphénylméthane. — On citera une étude de Durrschnabel et Weil (1) sur l'action de l'acide sulfureux sur ces colorants et de Sand sur des sels dans le groupe du violet crist. Les Farbwerke de Hoechst ont étudié la fabrication de sels polyacides : par une action ménagée de l'acide chlorhydrique, on obtient des sels incolores, beaucoup plus solubles que les sels ordinaires et avantageux pour la teinture du papier, etc.

Les colorants du triphénylméthane fortement sulfonés ont trouvé une application en microscopie : d'après Curtis et Lemoult (2), ils conviennent tout particulièrement pour la coloration du tissu conjonctif.

Les colorants du groupe du bleu patenté doivent leur solidité aux alcalis, à la présence d'un groupe sulfo en ortho par rapport au carbone méthanique.

D'après Lefèvre (3), la substitution d'un groupe phényle en méta donne de la solidité aux alcalis. En combinant le tétraméthyldiamidobenzhydrol avec l'*o*.-toluidine ou l'*o*.-anisidine, on peut introduire CH^3 ou OCH^3 dans cette position : le groupe NH^2 est remplacé par H, d'après la méthode courante.

Des colorants basiques de la série du vert malachite ont été obtenus par Geigy et Cie en condensant le tétraméthyldiamidobenzhydrol et le *m*.-xylène. L'acide sulfurique devant condenser, et non sulfoner, il faut opérer à 0°, ou bien au bain-marie mais avec de l'acide à 65 %. On peut employer du xylène brut, car seul le dérivé méta entre en réaction, et se passer d'hydrol, car la diméthyl-*p*.-amidobenzaldéhyde peut se condenser avec la diméthylaniline et le *m*.-xylène.

Colorants azoïques. — D'après la B. A. S. F. les *o*.- et *m*.-chloranilines ne donnent pas, avec le sel R par exemple, d'azoïques vifs et solides à la lumière : la *p*.-chloraniline seule est utilisable, mais le chlore en para ne saurait être remplacé par CH^3, OCH^3 ou NO^2.

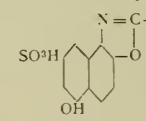
La position d'un groupe peut influencer la solidité à la lumière ou la solidité au foulon. La benzidine *o*.-disulfonique donne avec deux mol. de nitro-*m*.-phénylènediamine l'orange pyramine R, tandis que la benzidine-*m*.-disulfonique donne un colorant jaune pour laine, solide au foulon. La solidité au foulon se retrouve avec les autres propriétés spéciales aux colorants substantifs, dans la combinaison benzidine-*m*.-disulfonique + 2 mol. α-méthylindol.

Il semble aussi que la position spéciale des groupes hydroxyles détermine la solidité au *potting*, c'est-à-dire la solidité des laines teintes vis-à-vis de l'eau bouillante. Si l'on copule les diazo-*o*.-aminophénols avec le dioxynaphtalène ou les aminophénols (**1.7**) et (**2.6**), on obtient après chromage des colorants solides au potting.

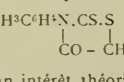
Un groupe acétamido dans la molécule d'un colorant azoïque pousse sa nuance au bleu, et sur laine augmente le pouvoir égaliseur.

Les *o*.-oxydiazoïques donnent avec les acides périamidonaphtol-sulfoniques des colorants pour laine de nuances bleues, qui sont solides, après un traitement aux sels de cuivre. Des colorants bleus, de solidité semblable, s'obtiennent en copulant les acides aminophénol-sulfoniques avec l'éthyle-α-naphtylamine. Mais la nuance du bleu n'est pure que si les groupes sulfo et hydroxyle se trouvent dans des positions voisines.

Parmi les matières premières pour les colorants azoïques, il faut citer les acides naphtoazoloxysulfoniques, comme par exemple celui qu'on peut préparer avec l'anhydride acétique et l'acide **1**.-amino **2. 5**.-dioxynaphtalène **7**-sulfonique.



Les combinaisons entre les diazoïques et les acides rhodaniniques, par exemple :



ne présentent qu'un intérêt théorique. Ce sont des colorants allant du rouge orange au jaune, solides à la lumière, mais égalisant très mal, et de plus sans propriétés substantives.

Les nombreux dérivés nitrés possibles de la combinaison, acide sulfanilique + diphénylamine (Orangé IV) ont donné lieu à une étude spéciale. Les marques commerciales, azoflavine 3 R, curcumine, jaune indien renferment, d'après Juillard (1), de la

(1) *R. G. M. C.*, 1909, p. 77.
(2) *R. G. M. C.*, 1905, p. 238.
(3) *R. G. M. C.*, 1905, p. 223.

(1) *R. G. M. C.*, 1905, p. 369.

mono, de la dinitro et un peu de trinitrodiphényl-amine. Le nombre des groupes nitro, et non leur place, influe surtout, sur la nuance.

La diazotation des *o*.-aminonaphtols, ou de leurs dérivés sulfonés, qui, en général, ne comptaient pas jusqu'à présent dans les corps diazotables, est très intéressante. J.-R. Geigy et Cie avaient trouvé qu'on peut produire cette diazotation, en supprimant l'acide minéral et en introduisant un sel de cuivre; il se forme les diazooxydes, bien connus par les travaux de Bamberger. Tandis que la diazotation, par le procédé ordinaire, du **1.2.**-aminonaphtol donne naissance à de la β-naphtoquinone, la méthode indiquée ci-dessus donne un diazoïque. Les colorants azoïques, fabriqués avec ces nouveaux dérivés, renferment un hydroxyle en ortho et peuvent être par conséquent chromés. Le noir au chrome Erio, par exemple est le produit provenant de la nitration du **1.**-diazol, **2**-naphtol **4.**-sulfonique et du β-naphtol.

D'après la Ges. f. Chem. Ind. de Bâle, on peut, après avoir traité le **1. 2**-aminonaphtol **4**-sulfonique par l'anhydride acétique, le diazoter au moyen de nitrite et d'acide chlorhydrique. Dans ce cas, l'hydroxyle est acétylé, mais le groupe acétyle est enlevé à la copulation.

On sait que l'hydrogénation de la naphtaline accentue le caractère benzénique des noyaux. Il en est de même pour les colorants azoïques de la tétrahydro-α-naphtylamine, dont la nuance ressemble aux dérivés correspondants du benzène, mais diffèrent complètement des dérivés analogues de la naphtaline.

Vidal (1) a émis des considérations générales sur la constitution des oxyazoïques.

Il attribue au diazophénol la constitution d'une quinonimidoxime, ou d'un dérivé hydrazinique, présentant des rapports analogues à ceux du *p*.-aminophénol et de la quinonimide.

$HO—C^6H^4.NH^2$	$C=C^6H^4=NH$
p.-aminophénol.	Quinonimide.
$HO—C^6H^4—NO$	$O=C^6H^4=NOH$
Nitrosophénol.	Quinonoxime.
$HO—C^6H^4—N=NOH$	$O=C^6H^4=N.N\begin{cases}H\\CH\end{cases}$
Diazophénol.	Quinonimidoxime.

L'action de l'acide nitreux sur les amines aromatiques engendre deux classes de composés tantomères. La première comprend les diazo-dérivés instables de structure asymétrique : par copulation avec un phénol ou par réduction par les sulfites, ils passent à l'état d'hydrazine. La deuxième classe renferme les dérivés hydraziniques stables de structure symétrique. Ils se forment par transposition quinonique des diazo-dérivés instables des amines para substituées (oxy, sulfo, etc.).

Teichner et Mitchell ont apporté une contribution expérimentale à la question controversée de la constitution des azodérivés aromatiques.

Le premier (2) a fait réagir la phénylhydrazine sur le **1. 2.**-naphtoquinone, **6.**-sulfonique et obtenu un produit se comportant tout différemment du colorant azoïque, diazobenzène + **2.**-naphtol **3. 6.**-disulfonique. Tandis que celui-ci peut être bouilli sans être modifié, avec de la phénylhydrazine, l'hydrazone se transforme en sel de la phénylhydrazine de la **1. 2.**-dioxynaphtaline-**3. 6.**-disulfonique, phénomène qui, d'après l'auteur, ne s'expliquerait pas par une isomérie de position.

(1) *R. G. M. C.*, 1906, p. 19.
(2) *R. G. M. C.*, 1906, p. 91.

Mitchell a étudié la formation de la coumarine avec l'acide benzolazo-coumarique : comme la réaction se fait facilement, la constitution phénolique est vraisemblable. Les dérivés *p*.-oxyazoïques sont de véritables azo phénols, et la forme quinoïde se produit par la salification au moyen des acides minéraux.

Pour établir la composition des colorants azoïques, le moyen le plus commode, mais qui se trouve parfois en défaut, est de les scinder en leurs composants.

O. Schmidt (1), comme antérieurement Meldola, a employé l'acide nitrique concentré, à froid, et obtenu le diazoïque primitif et le dérivé nitré de l'autre élément.

D'après ses recherches, quand l'auxochrome est en para, il y a scission de l'azoïque, mais quand il se trouve en ortho, la scission n'a lieu que pour les colorants du β-naphtol.

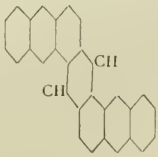
Colorants dérivés de l'anthracène. — Les brillants résultats obtenus par la B. A. S. F. par la synthèse des couleurs d'indanthrène (2), a déterminé un courant de recherches du côté des dérivés de l'anthracène. Lagodzinski a préparé la **1. 2.**-anthraquinone, en partant de l'anthracène **2**-sulfonique, et en passant par l'anthrol, le nitrosoanthrol et le **2.**-aminoanthrol. En partant du vératrol, il a fait la synthèse de l'acide **3. 4.**-diméthoxy **1. 2.**-benzoylbenzoïque et en chauffant celui-ci avec SO^4H^2 concentré, obtenu l'éther diméthylique de l'hystazarine.

Dienel a préparé avec l'α-anthraquinone sulfonique l'α-anthrol, et avec celui-ci l'α-anthramine. Les dérivés de l'anthracène γ-substitués ont été étudiés par Guyot, Staehling et Padora, et Liebermann a fait réagir le brome sur les anthranols. Les anthrols ont trouvé une application pratique dans la copulation avec le diazoïque de l'*o*.-nitro-*o*.-aminophénol, *p*.-sulfonique.

Les produits de réduction de l'anthraquinone, d'après la B.A.S.F., se condensent avec les aldéhydes. L'anthranol et la benzaldéhyde donneraient un corps rouge, insoluble dans les alcalis, qui doit servir comme matière première pour la préparation de colorants. L'insolubilité dans les alcalis montre qu'on n'a pas affaire à un produit de condensation d'une aldéhyde et d'un phénol, qui serait un dérivé du di ou du triphénylméthane.

La *p*.-amido-anthraquinone peut être transformée en couleur d'indanthrène non seulement par fusion avec la potasse, mais encore par l'action du chlore au-dessus de 200°. Des colorants bruns d'indanthrène sont obtenus par fusion avec la potasse des produits de condensation des diamidoanthraquinones (**1. 5.** et **1. 8.**), et de la formaldéhyde : il est possible que les marques de fuscanthrène soient ainsi préparées.

D'après la B. A. S. F. la fusion avec les alcalis de la β-méthylanthraquinone donne le corps colorant,



de nuance voisine du flavanthrène.

(1) *R. G. M. C.*, 1906, p. 20.
(2) *R. G. M. C.*, 1906, p. 80.

La benzanthrone et la benzanthronequinoléine sont les produits de condensation de l'anthraquinone ou de l'amido-anthraquinone avec la glycérine. Au lieu de celle-ci, on peut employer les chlorhydrines : les produits obtenus avec la dichlorhydrine ou la glycérine et l'amido-anthraquinone sont identiques.

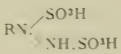
Les produits de condensation sont transformés par le nitrate de soude en d'autres colorants pour cuves, allant de l'olive au vert bleu : par l'action des alcalis, on obtient d'autres colorants bleus. Les produits renfermant du chlore, comme la β-chloranthraquinone, donnent par cette synthèse des benzanthrones chlorées, qui doivent fournir des colorants solides au chlore.

L'action de l'acide nitrique sur les dérivés de l'anthraquinone a été étudiée par Scholl. L'acide nitreux agit aussi d'une manière caractéristique. On peut obtenir avec l'anthraquinone la quinizarine, avec la **1. 8.**-dioxyanthraquinone (chrysazine) la **1. 4. 8.**-trioxyanthraquinone ; celle-ci peut aussi être préparée par oxydation de la chysazine avec SO^4H^2 fortement fumant, en présence d'acide borique. Il se produit un corps intermédiaire spécial, la **1. 4.**-diazooxyanthraquinone, qui chauffé à 60° avec de l'alcool, donne la **1.**-oxyanthraquinone, tandis que chauffé à 180° avec SO^4H^2 concentré il passe à l'état de quinizarine.

La **1.**-oxyanthraquinone est transformée aussi en quinizarine par l'acide nitreux.

On connaît l'influence de l'acide borique sur la substitution des groupes nitrés. L'alizarine nitrée avec un mélange de SO^4H^2 et d'acide borique donne la β-nitroalizarine : on obtient l'α-nitroalizarine avec un mélange de SO^4H^2 et d'acide arsénique. Pour les oxyanthraquinones, qui ne teignent pas, l'acide borique oriente la substitution en para : l'érythroxyanthraquinone, la chrysazine, l'anthrarufine donnent des dérivés nitrés en para.

Les dérivés diazoïques de la série de l'anthraquinone donnent avec les sulfites des acides diazosulfo, que les réducteurs transforment en acides hydrazinmono et disulfo. La transformation peut se faire en une seule opération. Les acides disulfo répondent à la formule :



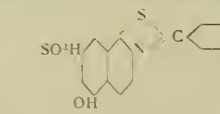
Ces corps sont des colorants à caractère acide, et teignent la laine. Avec les acides étendus on obtient les hydrazines elles-mêmes. On a aussi décrit les produits de condensation avec les aldéhydes et les cétones. Prud'homme (1) a obtenu avec certaines autres hydrazines sulfonées, par l'action des aldéhydes et des cétones, des colorants qui diffèrent de ceux qu'on peut obtenir avec les hydrazines non sulfonées.

Colorants soufrés. — Les brevets publiés montrent toujours combien il est difficile de démêler le mode de formation de ces composés énigmatiques. Si l'on regarde le sulfure de sodium comme un réducteur énergique, — et l'on sait comme la réduction des corps nitrés se fait bien avec lui, — il reste pourtant difficile à expliquer comment il se forme en partant de la *m.*-toluylène-diamine d'autres colorants, qu'en employant comme matières premières la nitrotoluidine qui donne cette toluylène-diamine. On trouve plutôt une interprétation dans la manière d'être de certains dérivés de l'urée. Le produit de l'action de $COCl^2$ sur la *m.*-phénylènediamine donne par fusion avec le soufre des colorants gris, tandis que le produit de l'action de $COCl^2$ sur la *m.*-toluylènediamine donne des bruns. Si l'on combine $COCl^2$ avec le **1.**-acétamino-**2.4**-diaminobenzène, et qu'on fonde le produit avec du soufre, on obtient un colorant jaune vif. On est conduit à admettre des noyaux thiazoliques fermés, qui donnent naissance de préférence à des colorants jaunes. Ce même colorant semble aussi se former, sans recourir à $COCl^2$, par simple fusion avec le soufre du **1.2.4**-acétriaminobenzène.

Le principal défaut des colorants soufrés est leur peu de solidité au chlore. L'emploi des matières premières chlorées est souvent illusoire, car le chlore est éliminé dans la fusion. Si le manque de solidité au chlore dépend d'une oxydation par le chlore, les colorants, qu'on traite par des oxydants, ne seront pas décomposés et deviendront solides au chlore. En fondant la *p.-p.*-dioxydiphénylamine avec des polysulfures, et oxydant ensuite par l'eau oxygénée ou l'hypochlorite de soude, on obtient, d'après L. Cassella et Cie, des colorants bleus, solides au chlore. Dans le commerce, on trouve du reste des marques solides au chlore, les thiogènecyanines, etc.

Dans la série des colorants rouges, on est arrivé à un rouge très bleuâtre, le pourpre thiogène O de M.L.B. La maison Kalle et Cie, en fondant avec du soufre les oxyphénylrosindulines ont obtenu des rouges, dont la nuance Bordeaux devient plus jaune par l'introduction d'un groupe méthyle dans le noyau. Comme produits intermédiaires de solidité moyenne, on citera les colorants rougeâtres, obtenus par fusion de la résorcine et de la diméthylaniline avec le soufre. L'oxyazobenzène, les nitro et nitrosophénols, chauffés avec des quantités limitées de sulfure de sodium, à 250°-290°, donnent des colorants soufrés rouges.

Un grand intérêt s'attache aux synthèses d'acides thiazosulfo, en chauffant des dérivés sulfonés de composés du benzylidène ou du benzyle avec des polysulfures. Par exemple, la condensation de la *m.*-nitrobenzaldéhyde et du **2.5.**-aminonaphtol-**7**-sulfonique, donne un acide thiazolsulfonique :



On peut aussi employer pour cette réaction les dérivés correspondants du benzyle. De même, les dérivés thiazoliques, comme la dihydrothiotoluidine, peuvent réagir sur les dérivés du benzoyle, comme le chlorure de nitrobenzoyle, être réduits et copulés avec des diazoïques, puis diazotés sur fibre et développés avec le β-naphtol. Quelques-uns des diazo-écarlates brillants de F. Bayer et Cie doivent appartenir à cette classe.

Au point de vue de la théorie de la teinture avec les colorants soufrés, les Farbwerke de Hoechst appellent l'attention sur leur extraordinaire affinité pour la fibre du coton et leur grande solidité au frottement, qui surpassent de beaucoup celles de l'indigo : il se formerait une combinaison chimique entre le leucodérivé du colorant ou le colorant lui-même et la cellulose. Comme on admet avec vraisemblance que les colorants soufrés sont des mercaptans, ou ont les caractères des di ou des polysulfures, la combinaison serait analogue à celle de l'alcali-cellulose et de l'hydrogène sulfuré, c'est-à-dire à un éther de l'acide xanthogénique (viscose).

(1) *R. G. M. C.*, 1905, p. 237.

Cette hypothèse est appuyée sur le fait que la solution dans un sulfure alcalin du noir thiogène M donne avec la solution de viscose dans un sulfure alcalin, un précipité, tandis que les autres colloïdes, comme la gélatine, ne produisent pas ce phénomène. D'après les expériences de Biltz, on doit considérer les colorants soufrés comme appartenant au type colloïdal, et comme teignant par *adsorption*.

Indigo. — D'après les mauvaises nouvelles, reçues tous les ans, sur la culture et les récoltes de l'indigo aux Indes, la ruine de l'indigo naturel peut être considérée comme définitive. La valeur des exportations de l'indigo des Indes est tombée de 87 millions 1/2 de francs à 13 millions 3/4. L'Allemagne livre à l'exportation pour 31 millions 1/4 de francs, soit environ 85 % de la consommation mondiale. Grâce à une convention entre les fabricants d'indigo, Bad-Anilin Soda Fabrik et Farbwerke de Hoechst, les prix de l'indigo ont pu être relevés. La maison Heyden de Radebeul, près Dresde, doit, paraît-il, aussi produire l'indigo : on ignore par quel procédé. Si ce bruit était vrai, les consommateurs obtiendraient des prix plus bas, du moins jusqu'à la formation d'une nouvelle convention.

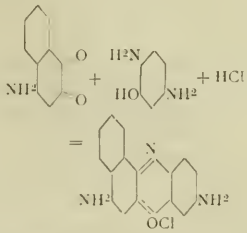
Rien de particulièrement nouveau sur la fusion de l'indigo. L'idée de se servir comme oxydant de l'indigo lui-même pour la fusion de l'indoxyle est originale, et probablement plus pratique que l'emploi de quantités d'air limitées et mesurées. Ce procédé donne de l'indigo blanc.

Les fabricants d'indigo s'efforcent d'obvier aux difficultés que présente le montage et la conduite des cuves. Les Farbwerke de Hoechst ont conseillé l'addition d'acétone aux cuves à l'hydrosulfite, pour les rendre plus stables. Tandis que la combinaison de formaldéhyde et de bisulfite ne réduit pas à froid, celle de l'acétone se comporte autrement. Par raison d'économie, la B.A.S.F. conseille de remplacer la poudre de zinc par de la poudre de fer, ce qui permet avec de la soude à 10° B. ou plus, de réduire l'indigo entre 50° et 75°.

Pour empâter l'indigo sec, avant la réduction, l'alcool est excellent, mais trop cher : aussi quand les prix de transport n'y mettent pas obstacle, livre-t-on l'indigo en pâte. La Act. Ges. fur Anil. Fabrik. recommande d'ajouter à l'indigo en poudre de 1 à 3 % de savon, pour qu'il se mouille bien.

Colorants divers. — D'après un travail de Tichvinsky et Wolochowitsch la formule de la phénazine devrait être asymétrique. Mais Hinsberg a établi qu'un dérivé asymétrique décrit par ces auteurs, la monacétyldihydrophénazine se transforme facilement quand on la chauffe avec l'anhydride acétique, en diacétyldihydrophénazine symétrique. La dihydroazine existe donc sous deux formes isomères. Hinsberg se rallie d'ailleurs à la formule quinoïde de Tichvinsky et fait remarquer que les nombreuses analogies entre la phénazine, l'acridine et l'anthracène conduisent à attribuer à ces trois corps la formule quinoïde.

Kehrmann montre l'analogie qui existe entre la synthèse des azines et des oxazines. On peut, d'après Witt, obtenir les premières au moyen des *o.*-dicétones et des *o.*-diamines monoalkylées. Fries et Kehrmann (1) ont obtenu les secondes d'une manière analogue. On arrive ainsi à préparer les substances-mères du bleu de Nil et des autres colorants oxaziniques, en partant de la **4**. amino-**1**.2-naphtoquinone et de l'oxy-*p.*-phénylénediamine ($NH^2 : NH^2 : OH = 1 : 4 : 2$).



Les gallocyanines s'emploient beaucoup pour l'impression des tissus. Leurs leuco-dérivés se fixent incomparablement mieux sur la fibre, qu'elles-mêmes, et les chlorhydrates des leuco-dérivés sont infiniment plus solubles. La maison Durand Huguenin et Cie a breveté la réduction électrique des gallocyanines : il ne s'introduit pas ainsi de matières étrangères, et l'on n'a pas à purifier le produit de réduction.

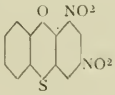
Gnehm et Bauer (1) ont publié une étude sur différents membres de la série des oxazines, bleu gallamine, bleu célestine, prune, coréine.

Barbier et Sisley (2) ont montré pour les phénosafranines, qu'à côté du corps à formule symétrique, il s'en forme un autre de structure asymétrique.

La connaissance des colorants d'acridine a été poussée plus loin par les travaux synthétiques d'Ullmann et de ses collaborateurs. Une intéressante synthèse des oxyacridines (3), due à Ullmann, part du β-naphtol, de la benzaldéhyde et du *p.*-aminocrésol. Le même auteur a aussi étudié l'aminonaphtacridine, qui est obtenue d'après le D. P. 130.360 de Geigy, en chauffant de la *m.*-toluylène diamine, du β-naphtol et du soufre.

Mauthner a obtenu un nouveau système de noyau, en faisant réagir la thiopyrocatéchine sur le chlorure de picryle. Ce noyau, qui renferme de l'oxygène et du soufre, a été nommé par l'auteur *phénoxthine*.

L'existence de semblables noyaux présente le plus grand intérêt pour la question de la constitution des colorants soufrés.



Phénoxthine.

Liebermann avec ses collaborateurs a étudié de plus près le groupe des indophénines ; il a porté son attention sur un autre produit de condensation de l'isatine, le bleu de pyrrol (4), obtenu avec le pyrrol et l'isatine, et montré l'analogie de cette condensation avec celle du thiophène et de l'isatine.

On rappellera les travaux de Noelting et Dziewonski (5) sur les rhodamines, et ceux de Bogert et Wright sur les nitrodérivés de la fluorescéine. On mentionnera aussi les observations de Meyer et Pfotenhauer sur les échanges de complexes aromatiques : la fluorescéine, par exemple, se forme si l'on chauffe ensemble de la phénolphtaléine et de la résorcine.

R.

(1) *R. G. M. C.*, 1906, p. 79.

(1) *R. G. M. C.*, 1906, p. 19.
(2) *R. G. M. C.*, 1905, p. 367.
(3) *R. G. M. C.*, 1906, p. 54.
(4) *R. G. M. C.*, 1906, p. 55.
(5) *R. G. M. C.*, 1906, p. 77.

REVUE COMMERCIALE

COMMERCE D'IMPORTATION EN PRODUITS CHIMIQUES, TANNINS ET COLORANTS DU PORT DE BOURGAS (BULGARIE) EN 1904.

Produits chimiques.

1903, 151 106 fr. ; 1904, 175 799 fr. ; différence en plus en 1904 : 24 693 fr.

Les principaux articles compris sous cette rubrique sont : soude de toutes espèces, bicarbonate de soude, soude caustique, chromate de potasse; aluns de toutes espèces; carbonate d'ammonium, salmiac, esprit de sel d'ammoniaque, vitrioles de toutes sortes; acide sulfurique, acide tartrique, vitriol vert, vitriol bleu, soufre, acide acétique, glycérine, etc., etc. Les pays par ordre d'importance qui ont vendu ces articles sont : l'Angleterre, l'Autriche, l'Allemagne et la France.

Tannins et matières tinctoriales, couleurs et vernis.

1903, 257 455 fr.; différence en plus en 1904 : 65 326 fr.

1. Écorces de chênes et d'autres arbres à l'usage de la tannerie, provenant de la Turquie et de Roumanie, 810 fr.

2. Vallonnée, 3 830 fr., de provenance turque.

3. Garance en racine et poudre, 1 327 fr., provenant en majeure partie de Turquie.

4. Henné, l'Égypte et la Turquie se partagent cette importation d'une valeur de 1 714 fr.

5. Saponnière, 1 691 fr., de provenance turque.

6. Bois de campêche et bois de teinture, 6 281 fr. provenant d'Autriche, de Belgique et de France.

7. Extrait du bois de campêche. Ce produit, d'une valeur de 9 816 fr., est vendu par la France, l'Autriche et l'Allemagne.

8. Ocres, 11 294 fr., provenant d'Autriche, d'Allemagne et de France.

9. Oxyde de zinc et céruse, 7 835 fr., provenant d'Allemagne, d'Autriche, et une petite quantité de France.

10. Litharge de plomb, d'argent et d'or, 10 416 fr. provenant de France et d'Italie.

11. Indigos de toutes sortes, 31 928 fr., vendus par l'Allemagne, l'Autriche, la France, et une petite quantité par l'Angleterre.

12. Outremer et bleu ordinaire, 30 224 fr., provenant d'Autriche et de Belgique.

13. Cochenille, 9 668 fr., importée exclusivement par la France.

14. Alizarine, naphtaline et autres matières tinctoriales à base de goudron, 127 603 fr. ; ces produits ont été vendus par l'Autriche, l'Allemagne, la Hollande, et une faible quantité par la France et l'Angleterre.

15. Encre d'imprimerie et autres, 2 942 fr. ; craie à écrire et crayons, 7 065 fr. : couleurs de peintures, broyées à l'huile et à l'eau, 461 fr. : couleurs en grains et en poudres de toutes espèces, 6 181 fr. ; matières de teinture non dénommées spécialement, 4 459 fr. ; vernis et laques de toutes sortes, 7 187 fr. ; cirage, 20 181 fr. Tous ces produits sont importés en majeure partie par l'Autriche et l'Allemagne. La France, l'Angleterre, la Belgique, l'Italie et la Hollande prennent une petite part dans l'importation des articles précités.

La France occupe le 7e rang pour l'importation à Bourgas avec 682 864 fr., contre 329 350 en 1903, soit une augmentation de 303 514 fr.

* * *

COMMERCE DE VIGO (ESPAGNE) EN 1904

	Importation générale.	Importation française.
	kil.	kil.
Drogues simples	544.322	161.376
Couleur, encre et vernis	69.442	45.302
Produits chimiques et pharmaceutiques	2.535.765	291.030

* * *

IMPORTATION EN PRODUITS CHIMIQUES ET COULEURS DU PORT DE SALONIQUE EN 1904

Droguerie, produits chimiques et pharmaceutiques. — L'importation en 1904 a atteint environ 1 801 000 kil., dont 335 tonnes droguerie, 130 tonnes eaux minérales, 427 tonnes produits chimiques, et 909 tonnes de soude, représentant une valeur de 1 800 000 fr. L'Allemagne, la France, l'Angleterre, la Belgique, l'Italie et l'Autriche fournissent ces produits. Il faut ajouter pourtant que la plus grande partie des produits chimiques et pharmaceutiques arrivent d'Allemagne et que presque toute la soude est de provenance anglaise.

Cochenille et indigo. — Il en a été importé en 1904 environ 40 000 kil., soit 8000 kil. de cochenille et 32 000 kil. d'indigo; valeur totale 220 000 fr. Plus de 90 % de l'importation de cochenille arrive de France et le reste d'Allemagne. Quant aux indigos, ils viennent principalement des Indes, d'Allemagne, d'Angleterre, d'Autriche, de France et de Hollande.

Cette année la France a expédié des indigos en plus grande quantité que l'année précédente, soit 7 000 kil., d'une valeur de 48 000 fr.

* * *

PROPOSITIONS DE TARIFS SOUMISES A L'HOMOLOGATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS

1 a. — Nord. — Insérer l'*acide formique* dans le tarif P. V. 18 avec la tarification suivante :

Par expédition partielle, barème B. — Par wagon de 5 000 kil., barème II.

Appliquer à l'*acide sulfurique* transporté en wagons-réservoirs d'au moins 10 000 kil., le barème suivant :

Jusqu'à 50 kil., 6 centimes par tonne et par kilomètre, avec minimum de 0 fr. 40 par tonne.

Par tonne et par kilomètre en sus au delà de :

51 jusqu'à 100 kilom.	35 millimes.
101 — 150 —	3 centimes.
151 — 200 —	25 millimes.
200	2 centimes.

Le Directeur-Gérant : L. Lefèvre.

Imprimé à Corbeil par Éd. Crété, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 116. — Tome X — 1er Août 1906

TRANSFORMATION DES CÉTONES AROMATIQUES EN IMINES CORRESPONDANTES

Par M. Maurice PRUD'HOMME.

Dans un travail précédent (1), j'ai montré que les divers produits de réduction des oxyanthraquinones (alizarine, anthrapurpurine, flavopurpurine), traités, à froid, par l'ammoniaque, se transforment en imines correspondantes. La réaction est surtout rapide et donne un produit presque pur avec les anthranols, préparés d'après la méthode de Roemer, c'est-à-dire en chauffant, à l'ébullition, les oxyanthraquinones avec de la poudre de zinc et de l'ammoniaque étendue, et en recevant, la dissolution filtrée, dans un acide dilué.

En poursuivant ce travail, je suis arrivé à transformer *directement* les oxyanthraquinones en imines : cette transformation se fait au moyen des sels ammoniacaux. J'avais d'abord opéré en traitant les oxyanthraquinones par un sel ammoniacal en fusion. Celui qui fond le mieux et à une température suffisamment élevée, 150°, sans se décomposer, est le sulfocyanate. Un mélange de 1 gr. d'alizarine sèche et de 5 gr. de sulfocyanate d'ammoniaque, fondu au bain de sable, brunit peu à peu, puis noircit. La réaction est terminée quand une prise d'essai, mise dans l'eau chaude, y produit une coloration violette, soit au bout de 20 à 30 minutes environ. La masse fondue, refroidie et reprise par l'eau, abandonne par filtration, suivie de lavages, un corps brun violacé, qui teint les mordants usuels sur coton comme de l'alizarinimine impure, car le mordant de fer faible donne un violet grisâtre, au lieu d'un bleu presque franc. Le soufre du sulfocyanate, comme on le verra plus loin, doit entrer en réaction et modifier la constitution du produit.

La fusion de la tétraméthyldiaminobenzophénone avec le sulfocyanate d'ammoniaque donne facilement naissance à l'*auramine*.

Avec les oxyanthraquinones, les résultats sont incomparablement meilleurs, et l'on obtient, comme avec les anthranols, un produit presque pur, si on les chauffe avec *un sel ammoniacal neutre d'acide organique, en présence de glycérine*, vers 200°. On peut employer le formiate, l'oxalate, le citrate, le tartrate d'ammoniaque, etc. On chauffe au bain de sable, dans une petite capsule en porcelaine à fond plat, vers 200° et pendant 20 à 30 minutes, en prenant soin de bien mélanger la masse, 3 décigr. d'alizarine sèche, 1 gr. d'un des sels indiqués et 4 gr. de glycérine. Après refroidissement, on reprend par l'eau, filtre et lave à l'eau froide le produit peu soluble. La teinture, dans ce cas, donne sur le mordant de fer faible la même nuance bleue que l'alizarinimine pure.

Le carbonate d'ammoniaque peut remplacer les sels ammoniacaux à acides organiques, dans le cas des oxyanthraquinones, et semble même donner un produit encore plus pur. La dose de carbonate d'ammoniaque, à cause de la facile décomposition de ce sel, doit être un peu forcée et s'élever à 1,5 gr., qu'on ajoute en deux ou trois fois, au mélange de 3 décigr. d'alizarine et de 4 gr. de glycérine.

La transformation de la tétraméthyldiaminobenzophénone en auramine, au moyen du carbonate d'ammoniaque, est très imparfaite ; elle réussit, par contre, fort bien avec les sels ammoniacaux des acides organiques.

Si l'on introduit un peu de soufre ou de sulfure de sodium dans le mélange d'alizarine, de glycérine et de sel ammoniacal d'un acide organique, on n'arrive pas à l'alizarinimine pure, mais à un corps teignant comme celui que donne l'alizarine avec le sulfocyanate d'ammoniaque fondu. L'action du soufre dans ce dernier cas semble donc bien démontrée par cette expérience.

J'ai essayé aussi l'action des sels ammoniacaux d'acides organiques, en présence de glycérine, sur les jaunes d'alizarine A et C, qui sont des colorants cétoniques. Ils subissent une transformation qui se manifeste par des changements dans la nuance des jaunes et des olives, qu'on obtient avec eux sur les mordants usuels ; de plus, la solution dans la soude, des colorants modifiés

(1) *Sur les produits de réduction des oxyanthraquinones* (*R. G. M. C.*, 1906, p. 1).

ne reste pas jaune ou jaune orange, mais tourne au vert. Ce procédé de transformation des cétones aromatiques en imines correspondantes semble donc pouvoir être considéré comme général.

En ce qui concerne plus spécialement les oxyanthraquinones, on dispose actuellement, pour effectuer leur transformation en imines, de trois méthodes différentes :

1° Action, à chaud et sous pression, d'une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu, sur les oxyanthraquinones (Farbenfabriken d'Elberfeld) ;

2° Action, à froid, de l'ammoniaque étendue sur les anthranols ;

3° Action, vers 200°, des sels neutres ammoniacaux des acides organiques, en présence de glycérine, sur les oxyanthraquinones.

LE CHLORAGE DE LA LAINE

Par MM. Léo VIGNON et J. MOLLARD.

Le chlorage de la laine est une opération industrielle pratiquée en teinture et en impression.

Nous avons étudié méthodiquement l'action du chlore sur la laine, en nous plaçant dans des conditions déterminées et différentes, en précisant les modifications chimiques et physiques apportées aux propriétés initiales de la laine par chaque traitement.

Nous avons fait agir successivement sur la laine, le chlore gazeux, l'eau de chlore, le chlorure de chaux.

I. — Gaz chlore.

Cl sec à la température ordinaire. — Cl humide à la température ordinaire. — Cl sec et humide à 50°.

(a). — Cl sec à la température ordinaire :

10 écheveaux de laine blanche dégraissée, d'un gramme environ, ont été placés dans un tube en U sec, dans lequel on a fait deux fois le vide à 13^{mm} : chaque fois le tube a été rempli de Cl gazeux pur et sec ; puis on a fait passer dans le tube un courant lent de gaz Cl, neutralisé par passage sur CO^3Ca solide et CO^3Ca précipité, séché, par SO^4H^2 et $CaCl^2$: durée du passage, 24 heures.

Après le traitement, la laine a pris une légère coloration jaune verdâtre, elle a acquis un toucher craquant ; elle exhale l'odeur du Cl. Après 3 jours d'exposition à l'air, elle noircit par le réactif amidon-ioduré, jaunit par la solution de KI ; elle a une réaction très acide. Au microscope l'aspect n'a pas changé ; les écailles ne paraissent pas modifiées. Le poids moyen des écheveaux a augmenté de 13,4 °/₀. Le chlore dosé par la méthode Carius existe dans des proportions comprises entre 5,99 et 7,26 ; moyenne, 6,64 °/₀.

L'élasticité et la ténacité ont subi les modifications suivantes :

	Ténacité.	*Élasticité.*
Témoin non traité	88 (100)	2721 (100)
Echevaux chlorés	127 (144)	2008 (73)

Le traitement a augmenté l'élasticité et diminué la ténacité.

Les propriétés tinctoriales, appréciées par rapport à un témoin, en teignant avec une matière colorante acide (orangé I) et une matière colorante, basique (violet de méthyle), ont été accrues.

La laine chlorée donne des nuances plus foncées et plus brillantes que le témoin : par contre, elle est feutrable comme la laine initiale.

(b). — Cl sec à la température de 50°

En faisant agir le Cl gaz pur et sec à la température de 50°, pendant deux heures, on observe que la laine a subi les modifications suivantes :

Augmentation de poids	5,37 °/₀.
Chlore fixé	6,83 —
Élasticité	0,64 le témoin étant 1.
Ténacité	0,66 —

La laine a le même aspect qu'en A, elle noircit par l'amidon ioduré et jaunit KI, elle a perdu de l'eau, qui n'a pas été reprise à l'air.

Cette eau se condense dans l'appareil.

(c). — Cl humide à la température ordinaire.

On a fait agir sur la laine le chlore débarrassé d'HCl, mais non desséché, pendant 24 heures ; après traitement on observe :

Augmentation de poids	12,01 °/₀.
Chlore fixé	5,7-6,35 Moy. 6,01 °/₀.
Élasticité	0,64 Témoin pris pour 1.
Ténacité	0,62 —

Teinture : nuances plus foncées et plus brillantes avec les matières colorantes acides et basiques (orangé I, violet de méthyle). On constate une forte diminution de poids après teinture.

Témoin	0
Laine chlorée (perte de poids)	20,74 °/₀ (orangé I).
— —	25,38 — (violet de méthyle).

Par suite d'une absorption d'eau accidentelle pendant une expérience, on a observé que la laine *mouillée* soumise à l'action du gaz chlore, se dissolvait complètement en donnant une gelée jaune clair. Cette réaction paraît de l'ordre de celles que produit le brôme sur les matières albuminoïdes (Hlasiwetz et Habermann) ; nous ne l'avons pas étudié davantage.

(*d*). — *Cl humide à 50°.*

Courant de Cl, privé d'HCl, non desséché agissant sur la laine à la température de 50° pendant deux heures.

Augmentation de poids de la laine.	5,90-8,42 Moy. 7'15 %
Chlore fixé	5,87 %
Élasticité	0,58 Témoin pris pour 1.
Ténacité	0,59 —

Dans ces quatre séries d'expériences relatives à l'action du chlore gazeux sur la laine, on constate les mêmes phénomènes, savoir : augmentation du poids et des aptitudes tinctoriales, fixation, de 6 à 7 % de chlore, diminution de l'élasticité et de la ténacité (sauf dans un cas) conservation des propriétés feutrantes.

Le chlore agit plus ou moins suivant la durée et la température de l'action. En présence d'une quantité d'eau suffisante, il peut y avoir dissolution complète.

II. — Eau de chlore.

Milieu *neutre alcalin*, acide.

(*a*). — *Eau de chlore en milieu neutre.*

Nous avons préparé de l'eau de chlore obtenue en faisant passer du Cl privé d'HCl dans de l'eau distillée. La solution renferme 0,52 Cl actif pour 100 c.c.

10 échantillons de laine de 1 gr. ont été agités par un secoueur mécanique, avec 100 c.c. d'eau de chlore, dans un flacon bouché à l'émeri, à la température ordinaire, pendant une heure.

Les échantillons ont été essorés, lavés à l'eau distillée.

Les 5 premiers lavages précipitent par NO^3Ag, les suivants n'accusent plus la présence d'HCl, mais celle de Cl par l'amidon ioduré : ce caractère persiste pendant huit lavages au bout desquels la réaction se manifestant avec la même intensité, l'opération a été arrêtée.

Les échantillons séchés à l'air ont les caractères suivants : forte coloration jaune, toucher rude, semblable à celui du crin, au microscope on ne voit plus d'écailles : six jours après le traitement, la laine noircit par l'amidon ioduré, jaunit par KI et KBr.

Mouvement des poids : diminution de 9,8 %.

Cl (par méthode Carins)	8,08 %.
Élasticité	0,25 Témoin pris pour 1.
Ténacité	0,45 —

Teinture, résultat amélioré comme intensité avec l'orangé I, plus mauvais avec le violet de méthyle ne donnant que des nuances ternes et mal unies.

Nous avons fait une nouvelle expérience pour graduer l'action de l'eau de chlore.

250 c.c. d'eau de chlore à 0 gr. 40 de Cl actif pour 100 c.c. ont été agités pendant 30' à froid, avec des écheveaux de laine de 0 gr. 75.

4 échantillons (A) ont été essorés et lavés complètement à l'eau distillée, ils donnent encore la réaction du Cl mais ne renferment plus d'HCl.

4 autres échantillons (B) essorés ont été traités par 1000 c.c. Eau, 40 c.c. bisulfite de sodium 30°, et complètement lavés à l'eau distillée, ils ne donnent ni la réaction d'HCl ni celle de Cl.

Les échantillons A chlorés sont jaune-vert, leur poids a diminué de 8,97-10,46 ; moyenne, 9,73 %, ils contiennent :

Cl	12,63 %.
Élasticité	0,23 Témoin pris pour 1.
Ténacité	0,18 —

Teinture : mauvais résultats, nuances faibles et mal unies par rapport au témoin.

Les échantillons (B) chlorés et sulfités sont blancs, très légèrement gris.

Le poids a diminué de 24,2-26,77 ; moyenne, 25,72.

Ils contiennent : Cl, 3, 45.

Élasticité très faible non mesurable.

Ténacité très faible non mesurable.

Teinture : très mauvais résultats.

L'eau de chlore résiduelle ayant agi sur la laine est colorée en jaune verdâtre. Ces eaux renferment du chlore actif, de l'acide chlorhydrique. Ces produits ont été dosés : on trouve finalement que sur 1 gr. de chlore employé en dissolution dans l'eau pour chaque essai.

Gr.	
0,318	se retrouve dans l'eau après traitement.
0,0947	a été fixé par la laine.
0,5873	s'est transformé en HCl.
1,0000	

La transformation en H Cl ayant pu se faire par réaction sur la laine ou sur l'eau, la laine agissant dans ce dernier cas comme substance de contact.

Les eaux étant évaporées à sec abandonnent un résidu brun amorphe, contenant de l'acide chlorhydrique, de l'acide oxalique, de l'ammoniaque et des acides aminés. La réaction des matières albuminoïdes (réactif de Millon) a disparu.

(*b*). — *Eau de chlore, milieu alcalin.*

100 c.c. d'eau à 0 gr. 52 chlore additionné d'un gr. NaOH ont été secoués avec la laine pendant des temps variables. (*a*) 5' ; (*b*) 10' ; (*c*) 15' ; (*d*) 30' ; (*e*) 60' ; l'examen des échantillons, traités et lavés, donne :

	a	*b*	*c*	*d*	*e*
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Cl absorbé ou transformé en HCl	0,23	0,36	0,39	0,41	0,41
Diminution de poids de la laine %	11,06	10,65	15,63	16,10	20'70
Élasticité (témoin 1)	0,58	0,52	0,42	0,47	0,28
Ténacité —	0,66	0,61	0,57	0,62	0,31
Cl % de la laine	1,33	»	1,51	1,51	0,89

Teinture améliorée pour l'orangé I et le violet.

(*c*). — *Eau de chlore en milieu acide.*

100 c.c. eau à 0 gr. 52 Cl, additionné de 1 gr. H Cl : durée d'action variable : (*a*), 10' ; (*b*), 20' ; (*c*), 30' ; (*d*), 60'.

	a	*b*	*c*	*d*
Diminution de poids %	3,06	4,76	5,62	4,15
Cl fixé	10,05	»	13,29	»
Élasticité	0,21	»	0,20	»
Ténacité	0,10	»	0,096	»

Teinture : peu satisfaisante pour l'orangé, mauvaise pour le violet; le bain est partiellement décoloré par le chlore en excès.

Perte de poids après teinture (orangé).....	45.2 %
— — (violet).....	43.2 —

III. — Chlorure de chaux.

Nous avons fait agir le chlorure de chaux sur la laine, dans les conditions de l'industrie.

Deux séries d'expériences ont été faites.

Première série. — 11 écheveaux de laine d'un gr. ont été mouillés puis lissés 30′ dans un bain acide formé de 1000 c.c. eau, 15 gr. H Cl à 22° (*a*).

Les échantillons tordus ont été lissés les uns pendant 30′ d'autres pendant 60′ dans un dissolution de chlorure de chaux.

900 c.c. eau 10 gr. chlorure de chaux à 22, 87 % Cl actif:

Après tordage, on a immergé à nouveau 20′ dans le bain acide (*a*), tordu, lavé à l'eau, essoré et séché à l'air.

La laine est colorée en jaune.

Le poids a diminué % de.....	10.4	
Elasticité.....	0,38	Témoin pris pour 1.
Ténacité.....	0,60	—

Propriétés tinctoriales par rapport au témoin, nuances plus foncées et plus brillantes avec le méthyle, violet de moins bonnes avec l'orangé.

Un certain nombre d'échantillons ont été traités par le bisulfite. Lissage pendant 50′ dans un bain de 1000 c.c. Eau 20 c.c. solution bisulfite 30° température 50°.

La laine rincée, essorée, séchée, est à peu près décolorée sans être tout à fait blanche.

Perte de poids % (par rapport à la laine chlorée).	2.7	
— (par rapport à la laine initiale).	13.1	
Élasticité (par rapport à la laine initiale).....	0,32	T pris p. 1.
Ténacité (— —).....	0.46	—

Teinture : améliorée pour le violet; moins bonne pour l'orangé.

Deuxième série d'expériences.

Nous avons employé les bains précédemment décrits, la laine a été passée en bain acide, bain de chlorure de chaux, bain acide et dans certains cas en bain de bisulfite. Nous avons obtenu des écheveaux de *laine chlorée* et de *laine chlorée sulfitée*.

Comme types, nous avons préparé de la laine passée seulement en bain acide :

Laine *acidée* (à l'acide chlorhydrique).

	Acidée.	*Chlorée.*	*Chlorée sulfitée.*	*Témoin.*
Aspect.....	Teinte init.	Jaune.	Blanc jaune.	Blanc.
Diminution de poids %	0.44	10,11	9.17	0
Elasticité (moy. de 20 déterminations).....	(à 22,85 %	Perte 8,56 %	Perte 10,00	0
Tenacité (moy. de 20 déterminations).....	(à 19,10 %	(à 0,58 %	Perte 11.60 %	0
Chlore %.....	1,84	1.24	0.33	0,09

La laine, chlorée noircit violemment par l'amidon ioduré ;

Propriétés tinctoriales.

La laine chlorée et la laine chlorée-sulfitée se *mouillent* beaucoup plus facilement que le témoin et la laine acidée.

La teinture en *orangé I*, bain acidulé de SO^4H^2, 30′ à 90°, donne :

	Intensité.
Laine chlorée foncée.....	1,00
— chlorée sulfitée, foncée un peu terne.....	0,90
— acidée, moins foncée.....	0.75
— témoin, moins foncée.....	0.75

On observe en outre de grandes différences dans le *rétrécissement* des échantillons pendant la teinture, c'est ainsi que, après teinture :

La laine chlorée a perdu.....	6 %	de sa longueur initiale.
— chlorée sulfitée a perdu....	0 —	—
— acidée a perdu.....	14 —	—
— témoin a perdu.....	20 —	—

En effectuant la teinture avec l'orangé I à température basse (18°), l'ordre des nuances change, mais le rétrécissement est le même.

La teinture en violet de *méthyle*, bain neutre, donne:

	Intensité.
Laine chlorée, très foncée, brillante.....	1
— chlorée sulfitée, très foncée, brillante.....	1
— acidée, peu foncée.....	0.33
— témoin, peu foncée.....	0.33

Le rétrécissement est le même que précédemment.

En teignant à 18°, les nuances et le rétrécissement se classent de la même façon.

IV. — Résumé et conclusion.

Il résulte de nos essais que la laine soumise dans certaines conditions, à l'action du chlore, acquiert, des propriétés nouvelles ; elle perd de son poids; l'élasticité et la ténacité sont en général diminuées. La laine se mouille très facilement en donnant des nuances plus foncées et plus brillantes; enfin, elle est devenue sensiblement irrétrécissable. Les conditions très variées dans lesquelles nous avons fait agir l'action du chlore ont précisé les phénomènes qui se produisent, suivant l'intensité et le mode de cette action.

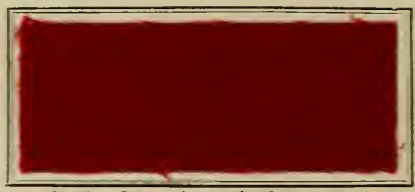
S'il fallait tenter une explication chimique de ces phénomènes, nous rejetterions l'hypothèse d'une combinaison directe de la laine et du Cl qui semble se dégager des travaux antérieurs.

Le Cl ne se combine pas à la laine d'une manières table et définitive. Il reste, en effet, caractérisable par ses réactifs : amidon ioduré, bromures, iodures, décoloration des matières colorantes, etc...

D'autre part, ces réactions disparaissent lorsqu'on traite la laine chlorée par un destructeur du chlore, comme le bisulfite de sodium, et la laine conserve les modifications acquises.

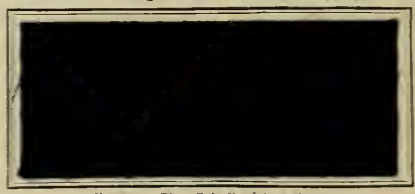
Il semble plutôt que le chlore réagit sur la substance organique en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique, à des phénomènes d'oxydation, etc..., contribuant à la modification de la molécule chimique, qui est notablement altérée dans son poids.

N° 101. — Rouge triazol solide C (*Oehler*) (2 1/2 %).



N° 102. — Rouge triazol solide C (*Oehler*) (3 %).

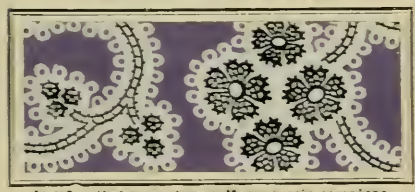
N° 103. — Erioglaucine extra (*Geigy*) (3 %).



N° 104. — Bleu Erio N (*Geigy*) (4 %).

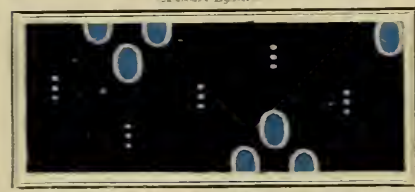
N° 105. — Vert Erio extra (*Geigy*) (3 %).

N° 106. — Rouge xylène B (*Sandoz*).



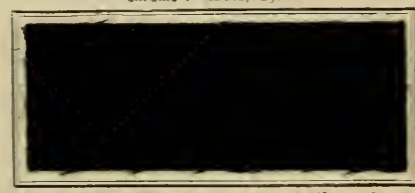
N° 107. — Violet au chrome M. avec noir campêche (*Manuf. Lyon.*)

N° 108. — Violet au chrome M. (*Manuf. Lyon.*)



N° 109. — Bleu solide au chrome F. R. avec bleu au chrome F. (*Manuf. Lyon.*)

N° 110. — Bleu benzyle S 3 % (*Ind. chim.*).



N° 111. — Noir naphtylamine ES S B (3,5 %) (*Manuf. Lyon.*)

N° 112. — Noir naphtylamine ESN (3,5 %) (*Manuf. Lyon.*)

Cette action peut, dans certains cas, aller jusqu'aux produits extrêmes de destruction des substances albuminoïdes : ammoniaque, acide oxalique, etc., etc... Elle demander ait à être précisée par une série d'expériences spéciales.

Dans les opérations industrielles, la réaction du chlore est ménagée. Elle est néanmoins suffisante pour détruire les parties les plus saillantes des écailles et diminuer pour cette raison, semble-t-il, l'aptitude de la laine au feutrage et au rétrécissement.

Enfin, la rupture de certains enchaînements d'amino-acides pourrait rendre compte de l'augmentation des propriétés tinctoriales qu'on remarque dans la laine chlorée par l'accroissement de ses fonctions acides et basiques.

NOUVELLES COULEURS

Rouge Triazol solide C (*Oehler*).

(*Éch. nos 101 et 102.*)

Ce rouge sert à teindre le coton et la laine. Pour le coton, on teint en bain alcalin (3 %), au bouillon ; après 15 minutes, on ajoute 20 % sulfate de soude et l'on maintient l'ébullition 30 minutes. La laine se teint sur bain de sulfate de soude (10 %) et d'acide acétique (2 à 3 %).

Un traitement au fluorure ou au bichromate augmente la solidité au lavage et au foulon. Les nuances résistent bien à la lumière et aux alcalis ; elles sont rongées en blanc par l'hydrosulfite.

Le rouge triazol solide C peut aussi servir à teindre la soie sur bain de savon coupé à l'acide acétique.

Erioglaucine supra ; Bleu Erio N ; Vert Erio extra (*Geigy*).

(*Éch. nos 103, 104 et 105.*)

L'*Erioglaucine supra* et le *Bleu Erio N*, qui font suite aux marques déjà connues de ce groupe, teignent la laine sur bain acide (10 % sulfate de soude, 5 % acide sulfurique). L'Erioglaucine se recommande pour sa nuance pure et son rendement ; le bleu Ério N pour sa nuance bleu marin bon marché et sa résistance à la lumière. Tous deux résistent suffisamment aux alcalis.

Le *Vert Erio* se teint sur bain acide, mais il se fixe aussi sur mordant de chrome. Sa résistance aux alcalis est supérieure, et il égalise bien.

Rouge xylène B (*Sandoz*).

(*Éch. no 106.*)

La teinture de ce colorant doit se faire sur bain acide (2 à 4 % acide sulfurique) sans addition de sulfate de soude qui ternirait un peu la nuance. Mais si on emploie le rouge xylène en mélange, il est préférable alors de teindre avec 10 % bisulfate de soude. Après une heure d'ébullition on lave et sèche. Proportion de couleur à employer, (0 1 à 4 %).

Bleu au chrome F ; Bleu solide au chrome FR ; Violet au chrome M, tous trois pour impression (*Manuf. Lyon et Cassella*).

(*Éch. nos 107, 108, 109.*)

Ces colorants de la classe des oxazines ne sont pas nouveaux mais ils n'étaient pas fabriqués jusque-là par la susdite fabrique. Le violet M convient particulièrement pour fond indigo bleu foncé, le bleu F pour bleu clair, et le bleu FR pour fond bleu foncé très résistant au lavage et à la lumière.

Bleu benzyle S (*Ind. chim.*).

(*Éch. no 110.*)

Ce colorant se teint à l'ébullition (1 heure) en bain renfermant 4 % sulfate de soude.

Noirs naphtylamine ES5B, ES3B et ESN (*Man. Lyon et Cassella*).

(*Éch. nos 111 et 112.*)

L'intérêt de ces noirs consiste dans leur résistance aux bains très acides qui n'altèrent pas leur nuance, aussi sont-ils recommandés pour la teinture des draps pour confections, unis, ou fantaisies, avec effets de coton blanc. Les noirs ES3B et ES5B donnent des noirs bleuâtres, le noir ESN un noir foncé à reflets bleutés.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Séances des Comités de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 6 juin 1906.*

Rectifications au procès-verbal de la séance du 2 mai 1906. — Article 4, lire :... impression *réservant* une surimpression noire, supprimer la virgule qui suit le mot *diazo* et la remplacer par un point.

— Concernant le fond rouge diazo réservant une impression noire, M. Bloch demande à rectifier la date indiquée par lui et publiée au dernier procès-verbal. C'est en 1897/1898 que cet article a été produit à Guntramsdorf.

— Article 5, lire :... un réducteur ou de l'émétique (Lauber et Caberti). Ces additions, cependant, ne suffisent pas à...

La séance est ouverte à 5 heures 1/2.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire ; Oscar Alliston, Léon Bloch, Alph. Brand, Jos. Dépierre, Cam. Favre, Georges Forel, Henri Grosheintz, Eug. Jaquet, Cam. Schœn, Théod. Stricker, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Ferd. Oswald ; total 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté après les rectifications indiquées en tête du sommaire.

1 M. H. Moissan, membre de l'Institut, et M. G. Masson, éditeur, offrent à la Société industrielle le tome V du *Traité de chimie minérale*. Le comité adresse ses vifs remerciements à l'auteur ainsi qu'à l'éditeur de cette œuvre considérable.

2. *Cétones aromatiques, leur transformation en imides correspondantes.* — Dans un travail « sur les produits de réduction des oxyanthraquinones » (*Bull. Soc. ind.*, 1905, p. 415), M. Prud'homme a montré que ces corps, et en particulier les anthranols, traités par l'ammoniaque étendue, se transforment en imides correspondantes. Cette même transformation se produit facilement en chauffant les oxyanthraquinones elles-mêmes, à 200°, avec le sel ammoniacal neutre d'un acide organique et de la glycérine. Dans les mêmes conditions, la tétramthyldiamidobenzophénone se convertit en auramine.

Le comité vote l'impression de l'intéressante note de M. Prud'homme au Bulletin.

3 et 4. *Enlevages sur grenat d'a-naphtylamine au moyen de l'hydrosulfite-formaldéhyde et de sulfoxylate de soude.* — M. Henri Schmid lit son rapport sur les plis cachetés de MM. Baumann, Thesmar et Hug d'une part, et de MM. Scheunert et Frossard.

Le comité remercie M. Schmid de l'étude approfondie qu'il a faite des plis cachetés qui ont été remis à son examen et vote, conformément à ses propositions, l'impression des deux plis cachetés suivis du rapport au Bulletin.

5. *Fond rouge diazo réservant une impression noire.* — M. Léon Bloch présente au comité la note qu'il a rédigée sur cette question.

Le comité en vote l'impression au Bulletin.

6. *Soie. — Charge pour couleurs solides. — Pli cacheté Meister du 3 février* 1903. — M. Grandmougin, comme suite à son rapport, adresse au comité des échantillons de soie chargée à l'étain et résistant à la lumière.

Trois échantillons : Ciel, vert et violet, sont chargés à 80 % environ (étain, phosphate et silicate). La moitié de chaque échantillon est insolée du 19 avril au 12 mai. L'autre moitié subit la même épreuve, mais après avoir subi une préparation en sulfocyanure d'ammonium à 2° ‰.

Le résultat est très net : La première série est affaiblie fortement et ne résiste pas à la pression des doigts ; la seconde série, qui a subi la préparation, est indéchirable.

7. *Noir d'aniline sur tissu préparé en β-naphtol. Pli cacheté N° 1547 du 3 juillet* 1905. — M. Schwalbe constate que l'augmentation de l'acide et de l'oxydant dans le noir n'est pas assez efficace. Il a essayé de diminuer l'alcalinité de la préparation de β-naphtol par l'emploi de savon de ricin (à la soude ou à l'ammoniaque) au lieu et place de soude caustique.

Le comité renvoie l'examen de ce pli à M. Théodore Stricker.

8. *Rouge de paranitraniline. Mordant stable de β-naphtol. — Pli cacheté N° 1545 du 26 juin* 1905. — M. Schwalbe préconise l'emploi de solution de β-naphtol dans le savon de ricin. Cette méthode empêche le développement de la coloration brune qui se produit d'ordinaire sur les pièces plaquées en β-naphtol et qui séjournent avant la teinture.

Le savon d'ammoniaque avec addition d'ammoniaque donne une nuance de rouge plus bleutée.

Le comité renvoie l'examen de ce pli cacheté.

9. — *Rouge de paranitraniline sur fibres animales. — Pli cacheté N° 1545 du 26 juin* 1905. — On peut appliquer la préparation de β-naphtol, en solution dans le savon de ricin, sur laine, soie, etc., son alcalinité n'étant pas assez grande pour détériorer la fibre.

Le comité charge M. Stricker de l'examen de ce pli cacheté.

10, 11 et 12. — *Rouge de paranitraniline, sa résistance à l'enlevage, et le brevet Cassella* D. P. A. C. 12800. — M. E. Grandmougin adresse au secrétaire la lettre suivante, dont l'insertion au procès-verbal est votée :

« Dans un brevet, pris récemment par la maison Cassella et compagnie (D. P. A. C. 12800), cette maison prétend avoir observé, comme point nouveau, la résistance du rouge para au rongeant chlorate et prussiate.

« C'est loin d'être nouveau : dès 1897 (comité de chimie, octobre 1897) j'ai signalé au comité cette résistance, et l'article rouge et blanc rongé sur bleu indigo ainsi créé. MM. Brandenberger, Bloch et Zeidler ont fait la même observation (*Bull. Mulh.*, 1898, p. 50, 56, 57). »

M. Léon Bloch fait sur le même sujet les observations suivantes :

« En effet, *en octobre* 1897, M. Grandmougin signalait le fait que l'on peut obtenir du rouge et du blanc rongeants sur indigo, par vaporisage, avec l'enlevage chlorate-prussiate sur un tissu préparé en β-naphtolate de soude.

« Cela signifie donc, au premier chef, que le rouge para résiste au rongeant chlorate-prussiate.

« Qu'il me soit permis d'ajouter que nous avons été les premiers, à Guntramsdorf, avec mon collaborateur, M. Zeidler, à résoudre pratiquement le problème posé, pour l'indigo *foncé* (— nous fabriquions cet article, courant de l'été 1897 —) et nous avons, du reste, communiqué la solution du problème au comité, dès la séance suivante, en *novembre* 1897.

« Le coup de main trouvé, c'était de mettre la forte partie du chlorate de soude dans le bain du naphtolate, afin d'arriver à une couleur moins sujette à se décomposer, quant aux diazo, et permettant l'obtention du blanc, sans surabondance de matières salines ou oxydantes dans le rongeant.

« L'acétate de soude, lui aussi, fut mis dans la préparation, parce que la solution acétique du diazo ne se conserve pas en présence des oxydants.

« Le fait de la résistance du rouge para au chlorate-prussiate se trouvait donc abondamment connu dès 1897. »

MM. Cassella et Cie répondent à ces critiques par la lettre suivante :

« Il est de fait, comme le prouve exactement M. le professeur Grandmougin, que la résistance du rouge para au rongeant chlorate était déjà connue et a été relatée en son temps au Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. Mais il faut considérer que le brevet D. R. P. N° 170905 concerne en première ligne la combinaison du rouge para avec les couleurs diamine, et les enlevages faits sur fonds ainsi teints, avec le rongeant chlorate à côté du rongeant à l'hyraldite.

« C'est l'emploi de ces deux rongeants l'un à côté de l'autre pour obtenir simultanément des dessins blancs et des rouges sur fonds bruns, qui constitue la véritable nouveauté du procédé breveté ».

La séance est levée à 6 h. 3/4.

REVUE DES JOURNAUX

ANALYSE

AMMONIAQUE (Dosage de l') dans les eaux de chaux de tannage, par MM. **H. PROCTER** et **D. Mc CANDLISH** (*J. Soc. of. Chem. Ind.*, 1906, p. 254).

Quand une peau est plongée dans un bain de chaux frais, il ne se produit pas d'action dépilatoire, mais si des peaux ont séjourné suffisamment de temps dans ce bain, il se produit une putréfaction, due à l'action de bactéries sur la matière organique des peaux. La chaux ramollit alors la couche épidermique où se trouvent les poils et ceux-ci s'enlèvent facilement. Dans l'action des bactéries et de la chaux sur les peaux, il se produit de l'ammoniaque, ainsi que des composés aminés de constitution inconnue. On peut dire, d'une manière générale, que la teneur en ammoniaque du liquide est proportionnelle à son âge, et comme l'action du liquide croît avec l'âge, il s'ensuit que l'ammoniaque donne une mesure de l'activité du bain, ce qui est important pour les tanneurs.

Il semble donc tout naturel d'employer, pour le dosage de l'ammoniaque, l'appareil de Kieldahl. Mais la présence d'une sorte de matière gélatineuse donne beaucoup d'écume pendant l'ébullition et l'on risque des entraînements de liquide dans l'acide qui sert à titrer : on peut tourner la difficulté, en ajoutant 1/2 c. c. de térébenthine à la liqueur avant de distiller. D'autre part, les composés aminés, qui accompagnent l'ammoniaque, donnent eux-mêmes de l'ammoniaque quand ils sont chauffés avec la chaux.

La méthode Schlœssing permet d'éviter les inconvénients, que présente le chauffage de la liqueur. Elle consiste à mettre un volume déterminé de la liqueur ammoniacale dans une capsule peu profonde, placée sur une autre capsule renfermant un volume déterminé d'acide normal et à recouvrir le tout d'une cloche à bords rodés reposant sur une plaque de verre. Il faut laisser le tout 2 ou 3 jours, pour que l'absorption de l'ammoniaque soit intégrale. Outre que ce temps est fort long, la méthode n'est pas complètement exacte. En ajoutant des quantités connues de sels ammoniacaux à la liqueur de chaux, et en dosant l'ammoniaque absorbée après 4 ou 5 jours, on a constaté que l'absorption était incomplète.

La méthode recommandée par les auteurs est la suivante. Un courant d'air, exempt de CO^2 et de NH^3, passant par des tubes en U renfermant respectivement de la potasse et de l'acide sulfurique, est attiré par une trompe à travers la liqueur ammoniacale, renfermée dans un serpentin en verre, comme ceux qu'on emploie dans l'analyse des gaz. L'air chargé d'ammoniaque passe ensuite dans un autre tube en U, renfermant un volume connu d'acide normal.

Des essais furent exécutés, en ajoutant des quantités connues de sels ammoniacaux à de l'eau saturée de chaux, le serpentin plongeant dans un bain-marie : on opéra à diverses températures, mais sans atteindre 90°, car tout l'ammoniaque avait passé en une heure environ. Dans plusieurs cas, le temps nécessaire varia de 45 à 50 minutes : la limite de 1 heure constitue donc une durée suffisante.

En employant une vieille liqueur de chaux, il se produisit une mousse abondante, que l'addition de térébenthine fait, du reste, disparaître.

L'expérience prolongée 1 heure 1/2 ne donna pas d'augmentation pour l'ammoniaque. Il semble donc que la légère décomposition des composés azotés, qui se produit au point d'ébullition de la liqueur, (102° environ), ne se fait pas d'une manière appréciable à 65°, température de la liqueur dans le serpentin, quand le bain-marie est à 90°.

Le temps nécessaire pour le dosage est considérablement réduit, avec un appareil spécial, décrit par les auteurs, dans lequel la liqueur ammoniacale présente une surface considérable, grâce à la présence de verre cassé.

Cette méthode pourra être appliquée pour le dosage de l'ammoniaque dans certains cas, où la chaleur est à éviter. On sait que pour doser l'ammoniaque dans l'urine, il faut laisser celle-ci 6 ou 7 jours, au-dessus de l'acide sulfurique. S'il se produit une fermentation, l'urée peut se décomposer, ce qui entraîne une erreur.

R.

HALOGÈNES (Détermination des) dans les composés organiques, par MM. **W. VAUBEL** et **O. SCHENER** (*Chem. Zeit.*, 1906, p. 167).

Le principe de la méthode est que les composés organiques halogénés, chauffés avec de l'acide sulfurique concentré, dégagent l'halogène à l'état d'hydracide ou à l'état libre.

On met 0, 2 à 0, 5 gr. de la substance dans un ballon de 200 c. c. de capacité environ, avec 30 à 50 c.c. d'acide sulfurique, qu'on introduit au moyen d'un entonnoir à robinet adapté au ballon. On chauffe doucement et les produits, qui se dégagent, passent dans une solution de nitrate d'argent. Pendant ou après l'opération, on fait passer un courant d'air dans l'appareil. On pèse le précipité argentique, on titre l'excès de nitrate d'argent.

Dans le cas où l'halogène peut se dégager à l'état libre, on ajoute à la substance du cuivre métallique ou du papier à filtre pur, de manière à dégager de l'acide sulfureux et à empêcher la formation de sels oxyhaloïdes.

Le sulfite d'argent formé est décomposé, en le faisant bouillir avec 50 c.c. d'acide nitrique concentré, et un peu de sulfate d'argent est enlevé par un lavage complet.

La méthode ne s'applique pas aux corps volatils, comme le chloroforme et le chloral.

R.

SELS DE BARYUM (Recherches sur les) et de calcium des acides gallique, protocatéchique et digallique, par MM. **H. R. PROCTER** et **H.-G. BENNETT** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1906, p. 251).

Ces recherches ont eu pour but de vérifier l'exactitude de la méthode de dosage du tannin et des matières tannantes, proposée par Parker et Payne (*R. G. M. C*, 1904, p. 270), et basée sur la formation d'un précipité insoluble avec l'acide digallique et la chaux ou la baryte. Les conclusions des auteurs sont que cette méthode, sous la forme primitive, est inexacte et inemployable. La détermination d'une petite quantité de matière tannante, en employant

un grand excès d'un réactif est sujette à des erreurs : les précipités, auxquels on a affaire, ne sont pas des composés métalliques définis des acides gallique et digallique et leur composition varie avec le mode opératoire, la concentration, la température, etc. Ils ne sont pas complètement insolubles pour certains tannins ; le gambir et d'autres matières tannantes ne sont même pas du tout précipités par la chaux et la baryte.

Parker et Payne admettent que la majorité des matières tannantes doivent leur pouvoir tannant à leur teneur en acide digallique anhydre. Malheureusement, il est reconnu par tous les chimistes que les tannins renferment des corps de constitution très diverse.

L'hydrolyse de l'acide digallique en présence des alcalis, qui a été observée, est une preuve évidente de l'inexactitude de la méthode, et ce qui se passe avec l'acide digallique doit probablement arriver aussi avec la plupart des autres tannins.

En résumé, en tant que méthode générale d'analyse, celle de Parker et Payne n'est pas applicable, mais il est possible qu'on puisse la modifier de manière à ce qu'elle donne des résultats exacts dans certains cas pour une matière tannante déterminée.

P.

BLANCHIMENT

BLANCHIMENT (Procédé de) des pièces de laine, par MM. **THIERRY-MIEG et Cie** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 47).

Pour compléter la description contenue dans notre pli cacheté du 30 avril 1884, nous désirons établir que nous avons réalisé, dans le blanchiment des pièces de laine, des améliorations tendant à rendre le procédé plus expéditif et plus économique et à obtenir un dégraissage plus parfait.

Nous avons remplacé les giggers par des clapots et nous avons supprimé l'emploi du savon. Cette suppression produit une économie notable et évite l'inconvénient de la production de savons calcaires qui sont une grande gêne pour l'impression, dès que l'eau employée a un degré de dureté un peu élevé.

Les opérations sont les suivantes, pour la mousseline :

1° On passe au clapot les pièces à traiter, pendant 30 minutes, dans de l'eau à 40° de température. Pour six pièces, nous ajoutons 2 000 grammes de sel de soude Solvay (ou la quantité équivalente de cristaux de soude).

2° On rince pendant 30 minutes dans de l'eau à 40°, également au clapot.

3° On passe les pièces essorées dans un foulard dont le châssis contient une solution de bisulfite de soude marquant 6° B., au maximum.

4° On vaporise les pièces, sans pression, dans une caisse à vapeur munie de roulettes. La durée du vaporisage varie de 3/4 de minute à 1 minute.

5° On rince au clapot dans l'eau froide.

Les pièces ainsi nettoyées sont prêtes à recevoir le chlorage qui a remplacé l'ancien mordançage au stannate de soude.

Nous obtenons ainsi un blanc très économique qui est très suffisant pour les pièces à fonds. Le blanchiment est très rapide, puisqu'un clapot de petites dimensions peut nous livrer six pièces à l'heure ; avec des clapots plus grands, on obtiendrait des résultats encore plus expéditifs.

Nous avons déjà fait une campagne d'une année en employant ce procédé simplifié.

Pour la flanelle, les mêmes opérations, pratiquées au gigger, donnent également un blanc très suffisant : il faut seulement le répéter de la façon suivante :

1° 1 200 grammes cristaux de soude dans l'eau à 40° pour six pièces de flanelle.

2° Rincer à l'eau tiède.

3° 5 000 grammes cristaux de soude.

4° Rincer à l'eau tiède.

5° Passer en bisulfite, marquant de 6 à 7° B.

Nous avons renoncé à l'emploi du clapot pour la flanelle, afin de ne pas fatiguer le tissu.

RAPPORT sur le travail précédent, par MM. **AUG. LAU** et **FÉLIX BINDER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 48).

Le procédé de blanchiment pour pièces de laine, décrit par MM. Thierry-Mieg et Cie, est caractérisé par les deux opérations suivantes :

1° Le savonnage est remplacé par un dégraissage en sel de soude.

2° Au lieu de laisser reposer 24 à 48 heures les pièces passées en bisulfite, on les vaporise imprégnées de bisulfite.

Des pièces de mousseline, les unes savonnées, les autres dégraissées en sel de soude, comme il est indiqué dans le pli cacheté, ont été passées ensemble en bisulfite, laissées deux jours, puis lavées, acidées et lavées. Le blanc obtenu était le même dans les deux cas. Des dessins à fond blanc, ainsi que des fonds gros bleus, imprimés sur ces pièces après préparation en chlore, ont rendu aussi bien sur les unes que sur les autres.

Un dégraissage en sel de soude, dans les conditions indiquées par MM. Thierry-Mieg et Cie, peut donc parfaitement remplacer le savonnage, tant pour les marchandises à livrer en blanc que pour les pièces destinées à l'impression. Vu la possibilité de la formation de savons calcaires, ainsi que le prix de revient du savonnage, le dégraissage au sel de soude est plus avantageux que celui-ci.

Si de deux échantillons de mousseline dégraissés et passés en bisulfite entre 2 et 6° B., on vaporise l'un pendant une minute et cela de suite ou peu de temps après le passage en bisulfite, le blanc de l'échantillon vaporisé est un peu meilleur que celui de l'échantillon non vaporisé. Si, avant le vaporisage, la laine séjourne en bisulfite pendant deux à trois heures, la différence est nulle. Un court séjour en bisulfite, suivi de vaporisage, ne donne jamais un blanc aussi pur qu'un simple séjour prolongé dans un bisulfite de la même concentration. Une série d'essais faits en variant la concentration du bisulfite et la durée du vaporisage, ont confirmé ce fait.

Le procédé du sulfitage, suivi de vaporisage, peut donc avoir de l'intérêt quand on veut faire rapidement un blanc pour l'impression de fonds.

BLANCHIMENT des fibres végétales, par M. **J. WAKEFIELD** (*J. Soc. Dyers and colourits*, 1906, p. 133).

Le procédé s'applique plus particulièrement au lin et au chanvre, mais il peut s'employer pour toutes les fibres d'origine végétale. Il consiste à traiter celles-ci par une solution renfermant un mélange de chlorure de chaux et de permanganate de potasse, puis par une solution acidulée de bisulfite de soude.

Les proportions varient avec la marchandise à traiter : les suivantes donnent sur lin un bon 3/4 de blanc.

Pour 45 kil. de fils de lin dans 585 litres d'eau, on emploie successivement les 4 bains suivants :

1° 36 litres de chlorure de chaux à 7° B et 900 gr. permanganate.

2° 3 kil. 150 gr. de bisulfite de soude (à 60 % de SO^2) et 420 c.c. d'acide sulfurique.

3° 15 litres 3/4 de chlorure de chaux à 7° B, et 170 gr. de permanganate.

4° 1 kil. 125 gr. bisulfite et 280 c.c. d'acide sulfurique.

R.

NETTOYAGE et teinture des gants (*Moniteur de la Teinture*, 1905, p. 235).

Un procédé courant de nettoyage des gants consiste à les plonger dans la benzine, à les frotter avec un savon de benzine, à les rincer, à les sécher et à les frotter avec un mélange de poudre de talc et de magnésie. Un procédé plus simple se borne à frotter les gants avec une flanelle préalablement imbibée de benzine, puis avec de la poudre de talc. Dans les deux cas, il arrive parfois que la benzine dissout inégalement la couleur des gants, qu'il est alors nécessaire de reteindre en noir.

Un troisième et meilleur procédé consiste à plonger les gants de couleur dans un mélange de 1 partie d'huile douce et de 12 parties de benzine. Les gants y séjournent une 1/2 heure et sont frottés à sec. Ce procédé l'emporte sur les précédents, qui ont une tendance à durcir les gants.

Pour les gants blancs, on commence par enlever les taches de rouille ou d'encre en mouillant celles-ci avec un bout de bois pointu et en frottant avec de l'étoffe trempée dans l'acide chlohydrique étendu. Quand les taches ont disparu, on rince les places où elles se trouvaient et sèche avec un linge blanc. Les gants sont ensuite plongés dans la benzine et mis dans une pièce chauffée pendant un court espace de temps, bien exprimés, mis sur des formes en bois et brossés avec une brosse dure, qu'on trempe alternativement dans l'alcool et le blanc de zinc. La pâte, en pénétrant la peau, élimine les saletés. Les endroits durs sont frottés entre les doigts. On rince ensuite dans de la benzine propre, exprime et trempe pendant une 1/2 heure dans un mélange de deux parties de lanoline, 2 parties de vaseline et 160 parties de benzine : ce traitement se donne en vase clos. Au sortir de ce bain, les gants sont exprimés et frottés à sec avec de la poudre de talc, puis glacés sur les formes en bois au moyen d'un linge propre. S'il reste des taches visibles, on les fait disparaître en brossant bien dans du blanc de zinc avec une brosse dure.

R.

BLANCHIMENT au peroxyde de sodium (*Textil Recorder*, 1906, p. 319).

Le blanchiment au peroxyde de sodium étant un blanchiment par oxydation, le blanc est pur et permanent : la fibre conserve toutes ses qualités de solidité, douceur de toucher, etc. Le peroxyde de sodium renferme 13 fois autant d'oxygène actif que l'eau oxygénée commerciale à 10 vol. et 450 gr. du premier équivalent à 5 lit. 850 c. c. de celle-ci. A l'état sec, le peroxyde de sodium se conserve parfaitement. Il s'emploie avec le même succès pour le blanchiment de la laine à tous ses états, du coton, de la soie, des tissus laine et soie, coton et soie, du lin, etc.

La cuve généralement employée est en bois blanc, avec double fond, sous lequel passe un tuyau en plomb, destiné à chauffer le liquide à la vapeur : il ne doit pas entrer de fer ou d'autre métal dans la construction de la cuve. La marchandise est maintenue au-dessous de la surface du bain par un couvercle en bois, percé de trous.

Le bain de peroxyde de sodium doit être légèrement alcalin au papier de tournesol. Pendant l'opération, au bout d'une heure par exemple, le bain peut être neutralisé par l'acidité naturelle de la laine : dans ce cas, on ajoute un peu d'ammoniaque.

Pour la laine, on emploiera :

450 lit.	eau.
4 kil. 600 gr.	acide sulfurique à 66°.
112 —	phosphate de soude.
3 kil. 600 —	peroxyde de sodium.

On ajoute de l'ammoniaque, jusqu'à réaction légèrement alcaline, au papier de tournesol. L'opération se fait à 50° et dure de 6 à 12 heures.

Pour une seconde partie, on rajoutera au bain :

36 lit.	eau.
1 kil. 460 gr.	acide sulfurique à 66°.
1 —	peroxyde de sodium.

Ajouter de l'ammoniaque, jusqu'à réaction alcaline. En général on rafraîchit ainsi le premier bain 5 à 6 fois.

Ces renseignements sommaires sont extraits d'une brochure détaillée de MM. Castner-Kellner-Alkali C° Ltd., qui fabriquent le peroxyde de sodium.

R.

MATIÈRES PREMIÈRES

HUILE DE COTON (Commerce de Marseille en) et en tourteaux (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1906, p. 273).

Les importations de Marseille en huile de graines de coton en 1905 montent à 32.448.588 kil., dont 32.282.968 kil. proviennent de l'Amérique, 80.253 kil. du Royaume-Uni et 85.367 kil. d'autres pays. En 1904, l'importation avait été moindre de plus de la moitié, soit 15.003.403 kil. dont 13.384.415 provenant d'Amérique, 1.326.846 kil. du Royaume-Uni et 295.142 kil. d'autres pays. Dans les trois dernières années l'Amérique est passée de 3.500.000 kil. à 32.282.968 kil., et le Royaume-Uni a faibli de 1.250.000 kil. à 80.253 kil.

En 1905, 179.700 tonnes de tourteaux ont été produits à Marseille, dont 58.000 tonnes fabriquées avec des arachides de Bombay, Coromandel et Mozambique ; 42.000 tonnes avec le copra, 24.000 tonnes avec les résidus de graines de gingelly importés de l'Inde et de l'Afrique et 20.000 tonnes d'arachides sans cosses. D'autres variétés de tourteaux comprennent ceux fabriqués avec les résidus de gingelly blanc du Levant, 1.800 tonnes ; avec des graines de lin, 7.200 tonnes ; avec des graines de navette et de colza, 200 tonnes ; avec des graines de coton d'Égypte 11.000 tonnes ; des graines de pavots de l'Inde et du Levant, 2.200 tonnes ; de l'huile de ricin de l'Inde et du Levant, 9.600 tonnes ; des amandes de palme, 1.400 tonnes ; de mowra et autres produits, 2.300 tonnes.

Marseille a importé en 1905 des pays étrangers 29.800 tonnes de tourteaux faits en Russie avec le colza et 3.000 tonnes d'autres matières, soit un total

de 32.800 tonnes, contre 33.000 tonnes en 1904. Le Nord de la France, l'Allemagne, la Suède et la Norvège sont les meilleurs acheteurs de tourteaux de Marseille. Le Midi de la France en consomme une grande quantité, comme engrais, pour la production des légumes précoces.

R.

PRODUITS CHIMIQUES. — MATIÈRES COLORANTES

ACIDE SALICYLIQUE (Préparation de l') avec l'orthocrésol et de l'aurine avec le paracrésol, par M. **C. RUDOLPH** (*Zeits. angew. chem.*, 1906, p. 384).

On sait que l'action oxydante des alcalis caustiques fondus sur les composés organiques est considérablement augmentée par la présence de chlorate ou de nitrate, comme c'est le cas, par exemple, pour l'alizarine fabriquée directement en partant de l'anthraquinone (*R. G. M. C.*, 1905, p. 54, B.F. 344680).

L'auteur a préparé l'acide salicylique en chauffant à 220°, l'*o*-crésol en solution dans la potasse très concentrée, renfermant la quantité de chlorate de potasse calculée, finement pulvérisé : le cuivre est dans ce cas un bon véhicule de l'oxygène.

On peut, au lieu du chlorate, employer du chromate neutre de soude. On chauffe, vers 210°-240°, jusqu'à ce que le chromate soit réduit.

1 partie	*o*.-crésol.
4 à 5 —	alcali caustique.
2,5 —	chromate neutre de soude.
Q.S.	eau.

On dissout dans l'eau, filtre et précipite par un acide, l'acide salicylique.

L'auteur avait observé qu'en opérant sous pression à 170°-190°, la liqueur est fortement colorée en rouge dont la nuance rappelle celle des solutions alcalines d'acide rosolique. La formation de celui-ci pourrait s'expliquer par celle d'aldéhyde *o*-salicylique, qui réagissant sur 2 molécules d'*o*-crésol, donnerait, avec élimination d'eau, un trioxytriphénylméthane : ce dernier serait transformé par l'action oxydante du chromate en un colorant isomère de l'aurine.

Pour vérifier la justesse de cette hypothèse, l'auteur a oxydé un mélange de 1 molécule de *p*.-crésol et de 2 molécules de phénol, qui donne en effet de l'aurine. On chauffe à 180°, en chaudière close, quelques heures :

108 gr.	paracrésol.
188 —	phénol.
400 —	soude à 32 %.
300 —	bichromate de soude.
250 —	soude à 32 %.

On extrait l'aurine au moyen du bisulfite de soude.

R.

QUINOLÉINE (Nouveaux colorants dérivés de la), par MM. **E. BESTHORN** et **J. IBELE** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 2127).

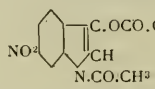
Les auteurs avaient obtenu antérieurement des colorants rouges très solides à la lumière et fortement fluorescents en solutions, en chauffant les acides quinoléine-α-carboniques avec les anhydrides des acides aromatiques monocarboniques. Ces colorants prennent aussi naissance, si l'on dissout 1 molécule de chlorure de l'acide quinaldique dans la benzine sèche et si l'on fait réagir sur la solution 2 molécules de quinoléine. A la température ordinaire, le mélange se colore en rouge foncé et l'on obtient avec un rendement presque quantitatif, le même colorant qu'en chauffant l'acide quinaldique avec l'anhydride acétique.

Le chlorure de l'acide quinaldique se prépare en faisant réagir le chlorure de thionyle sur l'acide quinaldique. Il réagit sur tous les dérivés de la quinoléine, excepté sur ceux qui sont substitués dans la position α. On peut aussi le remplacer par les chlorures d'autres acides quinoléine-α-carboniques.

R.

4-DINITRO-INDIGO (Préparation du), par M. **J. SCHWARTZ** (*Mon. f. chemie*, 1905, p. 1253).

L'acide *m*.-nitrophénylglycine-*o*.-carbonique est préparé, en condensant l'acide **4**-nitro-**2**-amidobenzoïque avec un grand excès d'acide monochloracétique (5 gr. du premier, pour 10, 5 gr. du second). On ajoute 13 gr. 5 de carbonate de soude, 150 c.c. d'eau et fait bouillir 8 heures : puis on précipite par l'acide chlorhydrique. La fusion alcaline ne peut être mise en œuvre pour la préparation du dinitro-indigo, à cause de la facile décomposition du produit. Il faut partir du **4**-nitro diacétyl-indoxyle, qu'on prépare avec l'anhydride acétique, en faisant bouillir, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de CO^2.

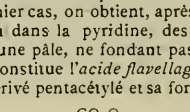


On distille dans le vide l'excès d'anhydride acétique et on reprend le résidu par l'eau. Le **4**-nitrodiacétylindoxyle insoluble reste sur le filtre. Chauffé avec SO^4H^2 concentré, il se dissout et quand on verse dans l'eau, le **4**-dinitroindigo se précipite. Il se dissout dans l'aniline en vert foncé et dans le phénol et la naphtaline en bleu foncé. Il diffère de celui que Baeyer a obtenu en nitrant l'isatine, car il se dissout dans la nitrobenzine en bleu, tandis que ce dernier donne une dissolution rouge cerise.

R.

PRODUITS D'OXYDATION des acides hydroxybenzoïques, par M. **A.-G. PERKIN** (*J. Soc. of Chem. Ind.*, 1906, p. 258).

Ce travail concerne les produits d'oxydation de l'acide gallique par le persulfate de potassium, en présence d'acide sulfurique étendu ou concentré. Dans le premier cas, on obtient, après purification et cristallisation dans la pyridine, des aiguilles prismatiques, jaune pâle, ne fondant pas au-dessous de 360° et qui constitue l'*acide flavellagique*. Ce corps donne un dérivé pentacétylé et sa formule doit être :



Le nouvel acide ressemble beaucoup à l'acide ellagique, mais est plus jaune : sa solution alcaline a une teinte verte bien nette. Traité par l'acide nitrique chargé de vapeurs nitreuses, il donne une solution qui, étendue d'eau, se colore en rouge sang, réaction qu'on a longtemps considérée comme caractéristique de l'acide ellagique. Il teint les mordants comme ce dernier, mais en nuances plus nourries ; sur chrome, olive jaunâtre ; sur alumine, jaune verdâtre pâle ; sur étain, jaune pâle ; sur fer, brun olive foncé.

Si l'oxydation de l'acide gallique se fait en présence d'acide sulfurique concentré, il se forme un mélange d'acide ellagique et d'acide flavellagique. (*Chem. Soc. trans.*, 1906, p. 251).

R.

DIAMINOANTHRAQUINONES, par MM. **E. NOELTING** et **W. WORTMANN**. (*Berl. Ber.*, 1906, p. 637).

Les diaminoanthraquiuones, citées dans le Beilstein, sont les suivantes :

1° L'α-diaminoanthraquinone (orange d'anthracène) fondant à 236°, obtenue par Boettger et Petersen, avec la dinitroanthraquinone.

2° La β-diaminoanthraquinone, préparée en partant de la dinitroanthraquinone, d'après Fritzsche.

3° La **1.2**-diaminoanthraquinone obtenue par l'action de l'ammoniaque sur l'alizarine, qui est une imide et non un dérivé diaminé. La véritable **1.2**. diaminoanthraquinone s'obtient en nitrant l'éther de l'acide **1**-aminoanthraquinone carbonique, en soumettant le produit de cette réaction à l'hydrolyse et en le réduisant.

4° la **1.5**-diaminoanthraquinone obtenue par Roemer.

5° la **1.4**-diaminoanthraquinone.

On a aussi obtenu un dérivé diaminé (**2.6**), fondant à 310°-312° en chauffant avec de l'ammoniaque l'anthraquinone **2.6**-sulfonique.

La dinitroanthraquinone obtenue par Roemer en faisant agir l'acide nitrique sur une solution d'anthraquinone dans l'acique sulfurique concentré est un mélange du dérivé (**1.5**), du dérivé α de Boettger et Petersen et d'un dérivé δ. En réduisant par le sulfure de sodium et en traitant le produit par l'acide sulfurique, les auteurs ont obtenu une partie soluble et une partie insoluble, d'où ils ont isolé les dérivés diaminés (**1.8**) et (**1.5**). Le premier fond à 262°, est peu soluble dans l'éther, mais facilement soluble dans les autres dissolvants : le second fond à 319° et par diazotage et ébullition avec l'eau donne de l'anthrarufine. L'existence du composé α décrit par Boettger et Petersen n'a pu être prouvée par les auteurs.

Avec la dinitroanthraquinone, préparée par Fritzsche en chauffant l'anthracène avec l'acide nitrique étendu, ils ont obtenu par réduction la **2.7** diaminoanthraquinone, fondant à 330°, et donnant par diazotage l'acide isoanthraflavique.

Pour arriver au dérivé (**1.4**), l'α-aminoanthraquinone fut acétylée, nitrée, hydrolysée et réduite, ou bien son acide oxamique fut nitré en solution sulfurique et réduit par le sulfure de sodium en solution alcaline.

Le dérivé tétraminé fut obtenu en nitrant l'acide dioxamique de la **1.5**-diaminoanthraquinone dans l'acide sulfurique concentré et en réduisant le dérivé dinitré ainsi obtenu.

Des essais pour préparer une triaminoanthraquinone en partant de dérivés diaminés ont donné naissance à des dinitrodiaminoanthraquinones.

R.

TRIOXYNAPHTALÈNE (**1.3.6**) (**Sur le**), par MM. **R. MEYER** et **E. HARTMANN** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3945).

D'après un brevet de la maison Kalle et Cie, quand on fond en vase ouvert et à une température inférieure à 270°, l'acide **1 6** dioxynaphtalène-**3**-sulfonique avec les alcalis, il se forme du trioxynaphtalène : mais si l'on continue à chauffer, il se produit du *m*-crésol. Le trioxynaphtalène existerait sous deux formes tantomères, dont l'une, soluble dans l'eau froide, fondant à 95° se combine aux diazoïques, et dont l'autre, moins facilement soluble, ne fond pas encore à 250° et se combine plus difficilement aux diazoïques. Ces deux corps seraient des modifications de forme dicétonique.

Les auteurs ont vérifié qu'il se forme bien un composé fusible à 95°, correspondant au trioxynaphtalène, qui se transforme, par cristallisation dans l'eau, en un composé moins soluble, fondant vers 304°, en se décomposant. D'après l'analyse, il s'agit bien d'un isomère, mais comme ce second corps ne réagit ni avec l'hydroxylamine, ni avec la phénylhydrazine, il ne saurait être une modification dicétonique, mais un isomère de position ou un polymère. La détermination du poids moléculaire conduit à la formule $[C^{10}H^{6}(OH)^{3}]^{2}$.

Le trioxynaphtalène **1.3.6**. $C^{10}H^{8}O^{3}$, donne avec la lessive de soude une solution incolore, qui se colore rapidement à la surface en rouge et donne par addition d'alcool une fluorescence bleue, qui disparaît à la longue. Le perchlorure de fer précipite la solution aqueuse ou alcoolique en brun jaune.

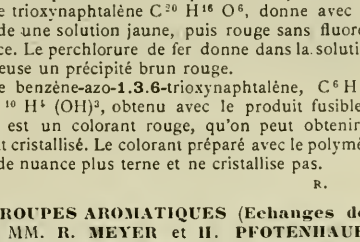
Le trioxynaphtalène $C^{20}H^{16}O^{6}$, donne avec la soude une solution jaune, puis rouge sans fluorescence. Le perchlorure de fer donne dans la solution aqueuse un précipité brun rouge.

Le benzène-azo-**1.3.6**-trioxynaphtalène, $C^{6}H^{5}N=C^{10}H^{4}(OH)^{3}$, obtenu avec le produit fusible à 95°, est un colorant rouge, qu'on peut obtenir à l'état cristallisé. Le colorant préparé avec le polymère est de nuance plus terne et ne cristallise pas.

R.

GROUPES AROMATIQUES (**Echanges de**), par MM. **R. MEYER** et **H. PFOTENHAUER** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3958).

En chauffant à l'ébullition de la phénolphtaléine ou de la pyrocatéchine-phtaléine avec de la résorcine, il y a transformation partielle en fluorescéine, mais il ne se passe rien de pareil avec l'hydroquinone-phtaléine. Dans le premier cas, la réaction peut s'exprimer ainsi :



Il se forme un noyau pyronique dans les deux premiers cas. On peut admettre que ce noyau préexiste dans le cas de l'hydroquinone-phtaléine et accroît la stabilité de cette dernière. Ces réactions ne sont pas réversibles.

Les auteurs ont constaté que la *p*-rosaniline, l'aurine, la cétone de Michler, etc., fondus avec la résorcine ou les *m*-aminophénols alcoylés, se transforment en combinaisons généralement fluorescentes. Avec la *p*-rosaniline, il y a départ d'aniline.

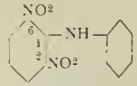
R.

NOUVELLE DINITRODIPHÉNYLAMINE, par MM. **F. KEHRMANN** et **R. KAISER** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3778).

Les auteurs la préparent en faisant réagir l'aniline sur le dinitroiodo-benzène de Koerner, débarrassé de la majeure partie de l'isomère (**1.2.4**). On obtient

un mélange des deux dinitrodiphénylamines, qu'on sépare par cristallisation dans l'alcool, où le dérivé (**1.2.6**) est bien plus soluble que son isomère.

La nouvelle dinitrodiphénylamine :

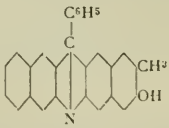


forme des cristaux rouges fusibles à 106°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant et l'acide acétique cristallisable.

Il se rencontre aussi dans les eaux-mères alcooliques de la préparation de la **1.2.4.** dinitrodiphénylamine au moyen du dinitrochlorobenzène brut.

OXYACRIDINES (Sur les), par MM. **F. ULLMANN** et **R. FITZENKAM** (*Berl. Ber.*, 1905, p. 3787).

On sait, d'après les travaux de M. Ullmann, que les phénylnaphtacridines se forment, quand on chauffe un mélange de benzaldéhyde et de β-naphtol avec des amines aromatiques. Les auteurs sont arrivés à condenser les aminophénols en oxyacridines. Par exemple, en chauffant le *p*-amino-*o*-crésol et la benzaldéhyde, puis en introduisant du β-naphtol et chauffant à 210°, on obtient la leucobase de l'oxyacridine.



La leucobase est oxydée, en traitant sa solution acétique par le perchlorure de fer. On obtient la même oxynaphtacridine, en chauffant sous pression avec de l'acide sulfurique la méthylaminophénylnaphtacridine déjà connue.

Si l'on condense l'éther méthylique du *p*-aminocrésol avec la benzaldéhyde et le β-naphtol, on obtient la méthylméthoxynaphtacridine, que l'on peut, par saponification, transformer en dérivé oxy.

En chauffant le tétraaminoditolylméthane avec de la résorcine, puis oxydant par le perchlorure de fer, on obtient une autre oxyacridine. En chauffant sous pression (D.R.P. n° 121 686 de Cassella) le tétramidoditolylméthane avec les acides, il se forme d'abord la diméthyldiaminoacridine (jaune d'acridine), qui se transforme ensuite en diméthyldioxyacridine.

R.

TEINTURE

BROME (Les composés du) comme rongeants, par M. **F. ERBAN** (*Färber-Zeit.*, 1905, p. 337).

Sous le nom de bromate de bromure de sodium, Koppeschaar a préparé, en 1840, un produit qu'il employait pour le dosage du phénol: il saturait à froid de brome une solution de soude caustique, et l'évaporait à siccité. On sait que la réaction du brome sur la soude se produit d'après l'équation :

$$6.NaO + 6Br = 3.NaBr + 3.NaBrO + 3H^2O.$$

Par l'évaporation, l'hypobromite se transforme en bromure et bromate :

$$3.NaBrO = 2.NaBr + NaBrO^3.$$

Le produit final de la réaction renferme donc $5.NaBr + NaBrO^3$. Traité par les acides forts, il donne du brome à l'état de liberté :

$$5.NaBr + NaBrO^3 + 6HCl = 6Br + 6NaCl + 3H^2O.$$

L'auteur et M. L. Specht ont employé le bromate de bromure de sodium comme enlevage sur bleu d'indigo. Les acides acétique, oxalique, tartrique, citrique, ou leurs sels acides, n'ont pas donné de bons résultats, la couleur d'impression se décomposant à froid, ou étant difficilement soluble, etc. Une couleur à l'acide éthyltartrique se décomposait rapidement; avec les sels de cet acide elle se conservait bien, mais n'était que peu active. L'acétine (éther acétique de la glycérine) donna de bien meilleurs résultats et permit de faire des couleurs stables, ne pouvant pas, il est vrai, renfermer d'acides libres, de sels acides, ou de composés métalliques à réaction acide; mais, par contre, admettant la présence d'éthers organiques neutres, qui, au vaporisage, se scindent en acides libres, capables de réagir sur le bromate de bromure de sodium. Une couleur renfermant 200 gr. de ce sel par litre et de l'acétine ronge bien des bleus assez foncés.

Le produit se prépare assez facilement. On met dans une capsule émaillée 6 lit. 1/4 de soude à 36° B. et refroidit à 20°-22° : on y laisse tomber par un entonnoir à robinet 5 kil. de brome, en 1 heure 1/2, la température ne devant pas dépasser 35°. Pendant tout ce temps, et une demi-heure après encore, on remue bien le liquide, puis on laisse reposer 2 heures et évaporer à siccité au bain de sable. On pulvérise la masse sèche, qui est un peu hygroscopique.

Pour 666 gr. de bromo-bromate, il faut théoriquement 6 molécules d'un acide monobasique. L'acétine commerciale est un mélange de diacétine. $C^3H^5(C^2H^3O^2)^2$ et de triacétine, $C^3H^5(C^2H^3O^2)^3$. De la première on prendrait 518 gr. et de la seconde 436 gr.

Le brome peut agir par substitution sur les colorants à ronger : dans d'autres cas, il agit comme oxydant et il se forme de l'acide bromhydrique, qui déplace l'acide acétique et se combine au sodium. L'acide acétique mis en liberté est enlevé par la vapeur : la glycérine reste sur la fibre et la protège contre l'action de l'oxydant.

Les couleurs d'impression se conservent très bien. N'étant pas acides, elles n'attaquent pas les racles et admettent tous les épaississants. En employant cette couleur enlevage sur couleurs d'alizarine, il est des cas où l'on n'obtient pas de bons résultats. Il semble que l'acide acétique ne peut pas, à cause de sa volatilité, empêcher pendant un vaporisage prolongé une réaction inverse de celle qui doit se produire. Au lieu d'acétine il y a lieu d'employer les éthers d'acides organiques, comme les éthers dialkyloxalique ou diéthyltartrique : pour 666 gr. de bromobromate on emploiera 3 molécules, soit par exemple 618 gr. de l'éther diéthyltartrique. Celui de ces corps qui se prépare le plus rapidement, et avec le moins de frais, est l'éther diméthyloxalique, qu'on obtient en dissolvant 1 molécule d'acide oxalique dans 2 mol. d'alcool méthylique bouillant. L'acide oxalique empêche la reformation de la laque, et, d'autre part, les oxalates alcalins empêchent l'excès de brome d'être nuisible, car l'acide oxalique est oxydé par lui à l'état de CO^2. Les sels ammoniacaux donnent aussi des rongeants énergiques, mais par suite de la formation de chlorures métalliques, on risque l'attaque de la fibre. La couleur à l'éther diméthyloxalique renfermera 21 à

26 gr. de cet éther en solution alcoolique, 40 à 50 gr. de bromobromate, et 100 gr. d'eau de gomme. La couleur au sel ammoniac renferme 20 à 25 gr. de ce sel, au lieu d'éther oxalique.

M. Fourneaux a modifié le rongeant au bromobromate de la manière suivante : un mélange de 26 gr. de ferricyanure de potassium et de magnésium, de 6 gr. d'oxalate d'ammoniaque et de 36 gr. de citrate de soude est ajouté en proportions variables au bromobromate de sodium. Il ne semble pas que cette méthode ait donné de bons résultats.

M. Erban ne semble pas avoir eu connaissance des travaux de MM. Brandt et F. Binder sur les enlevages blanc et rouge sur bleu indigo cuvé, qui datent l'un et l'autre de 1885 (Bull. Soc. Ind. Mulhouse, 1892, p. 201, 207 et 210).

La couleur rouge enlevage de M. Brandt renfermait du chlorate d'alumine à 15° B., épaissi à l'amidon grillé au bain-marie. On y ajoutait 200 gr. par litre de bromure de sodium, 25 gr. de sulfure de cuivre et 25 gr. d'iodure de potassium. Le sulfure de cuivre, comme dans les couleurs pour noir d'aniline, déterminait la décomposition de l'acide chlorique en acide hypochloreux, qui, en présence du bromure de sodium, était converti en acide hypobromeux. Le blanc enlevage s'obtenait en ajoutant de l'acide acétique au rouge enlevage. Quant à l'iodure de potassium, il avait pour but de précipiter à l'état d'iodure de cuivre, le sulfate de cuivre formé par l'oxydation du sulfure.

M. Binder indique que son procédé est basé sur la destruction de l'indigo par le brome à l'état naissant, qui se produit par l'action d'un acide fort sur les mélanges, bromure et bromate de sodium, bromure et chlorate de sodium, bromure de sodium et chlorate d'alumine. L'acide est celui que dégage, en vaporisant dans la cuve Mather et Platt à 100°, le glycérosulfate d'alumine, le sulfate d'alumine, l'alun, le chlorure d'aluminium. Le chlorhydrate, le tartrate, le citrate d'ammoniaque, mélangés au bromure-bromate, enlèvent aussi l'indigo au vaporisage. Enfin les bleus cuvés préparés en acides tartrique, citrique, en tartrate ou citrate d'ammoniaque et imprimés en bromure-bromate s'enlèvent de même.

R.

AFFAIBLISSEMENT DU COTON (Causes de l') teint en noirs au soufre, par M. **A. GREEN** (*J. Soc. of Dyers and colourists*, 1906, p. 136).

L'auteur se défend d'avoir émis l'idée que la purification des noirs au soufre au moyen de sulfite de soude suffit à éviter l'affaiblissement de la fibre, même si la teinture a été faite après dans un bain de sulfure de sodium.

Cette opinion lui a été attribuée par M. Pilling (1). En réalité, l'auteur a avancé, que l'on peut se garer de l'affaiblissement de la fibre, si l'on opère dans des conditions qui excluent la présence de soufre libre ou de polysulfures, comme c'est le cas quand le colorant précipité est dissous dans le sulfite de soude et teint en présence de glucose et de soude caustique.

Bien que les essais de M. Pilling semblent montrer que l'acide sulfurique ne peut pas provenir de l'oxydation du soufre libre *ordinaire*, l'auteur ne croit pas qu'on puisse affirmer qu'il en est de même avec le soufre, pris sous une autre forme, ou avec les polysulfures inorganiques ou organiques.

(1) Voir *R. G. M. C*, 1906, p. 145.

De pareils corps peuvent ne pas être éliminés en traitant la marchandise teinte avec le sulfure de carbone ou le sulfite de soude : d'autre part, la purification du colorant est rendue illusoire par le fait que le sulfure de sodium est employé pour la teinture. On peut expliquer de diverses manières qu'il ne se produise pas d'affaiblissement de la fibre, par suite du dépôt de soufre, provenant du sulfure ou des polysulfures de sodium. Il est possible, en effet, que le soufre déposé ne le soit pas sous forme oxydable, ou bien qu'il n'adhère pas à la fibre et soit enlevé au lavage, ou que la présence d'alcali empêche l'affaiblissement. D'autre part, il y a des probabilités pour que, comme M. Pilling l'a montré dans le cas de l'acide sulfureux, l'oxydation ne se produise qu'en présence du colorant, les composés du cuivre et du fer étant les véhicules de l'oxygène. Si ces composés sont capables de transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique, pourquoi n'en serait-il pas de même du soufre libre ou faiblement combiné ?

Il est peu probable que l'acide sulfurique provienne d'un sulfure *organique*, c'est-à-dire formant partie constitutive du colorant lui-même : sa production est un fait exceptionnel, de plus en plus rare dans les fabriques, et semble correspondre à des conditions spéciales et à un phénomène extra-moléculaire. On peut mettre au nombre des circonstances exceptionnelles l'insuffisance de sulfure de sodium, qui détermine la précipitation de soufre.

Ce cas peut se présenter tout particulièrement dans des essais de laboratoire, et ainsi pourrait s'expliquer le grand affaiblissement observé par M. Pilling. Un autre point, qui mérite l'attention, est la remarquable observation qu'il a faite, relativement à l'action catalytique que le fer et le cuivre exercent pour déterminer l'oxydation de l'acide sulfureux (et peut-être aussi celle du soufre lui-même). Cette observation rappelle celle de Meister, de Zurich, qui a constaté que des traces de fer ou de cuivre produisent l'oxydation et l'affaiblissement des soies teintes et chargées.

Si les noirs fixés au fer ou au cuivre s'oxydent 50 ou 100 fois plus fortement que les noirs non fixés, cela tend à faire croire que ces derniers sont oxydés par des quantités de fer très petites, toujours inévitables.

Il serait donc intéressant de voir, comment se comporte un noir au soufre d'où l'on aurait complètement éliminé le fer, ou dans lequel le fer, après teinture, aurait été rendu inactif.

L'emploi du carbonate ou de l'acétate de soude après teinture est plutôt un palliatif et ne peut être pratiqué dans bien des cas. Il serait donc fort important de déterminer définitivement les conditions dans lesquelles on peut éviter avec certitude la formation d'acide sulfurique.

R.

SELS DE TITANE (Les) en teinture, par M. **F. ERBAN** (*Chemiker-Zeit.*, 1906, p. 145).

Le procédé de préparation de l'oxyde de titane, en partant du rutile (acide titanique TiO^2, avec des quantités variables de fer et de manganèse,) consiste à fondre le minerai avec de la soude, à lixivier la masse fondue avec de l'eau, à dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique, et à précipiter l'oxyde de titane hydraté par un alcali. On élimine le fer au moyen de sulfure de sodium, lave le précipité et le traite par l'acide sulfureux. Puis on le transforme en

oxalate double de titane et d'ammoniaque au moyen de l'acide oxalique et de l'oxalate d'ammoniaque : 40 parties de rutile, renfermant 80 à 90 % d'acide titanique donnent 120 parties d'oxalate double.

En mordançant le coton au tanin et au titane et teignant en colorants basiques, Kearns et Barnes ont obtenu des teintures solides. Dreher (1) cependant affirme que sur cuir tanné les teintures avec les sels de titane sont trop pâles, pour présenter un intérêt pratique. L'auteur combat cette manière de voir, et trouve que le mordant tanin et titane est préférable au mordant tanin et antimoine. Pour produire des nuances, allant du jaune à l'orange, solides au frottement et au lavage, il recommande d'employer un fond jaune, obtenu avec tanin et titane, et à le nuancer avec les auramines G et O, l'orange d'acridine, etc. Sur le même fond, on obtient des écarlates, en teignant en safranine, rhodamine, rouge d'acridine, pyronine. Le violet méthylène et l'héliotrope donnent des nuances pourpres : le bleu capri, le bleu thionine, le bleu Nil, le vert cétoglaucine et le vert méthylène donnent des olives.

On peut aussi mordancer le coton en oxyde de titane, mais les nuances obtenues ne présenteraient rien de remarquable. Sur coton mordancé en tanin et titane, la solidarité des gallo-cyanines est considérablement accrue. R.

SOIES POUR TEINTURE, (Limites du titre des). par M. **LUDWIG BRAUN** (*Farber-Zeit.*, 1906, p. 101).

Dans les dix dernières années, la charge des soies s'est pratiquée de façon extraordinaire. La plupart des corps employés pour la charge, et surtout les sels métalliques affaiblissent la soie. La charge aux sels métalliques doit être considérée comme un mal nécessaire. On ne peut s'imaginer des étoffes de soie, comme il s'en trouve sur le marché, à 1 fr. 75 le mètre, qu'en pensant que les sels métalliques remplacent ce qui manque d'épaisseur à la fibre.

Il y a à considérer la teinture en couleurs et en noir, en soies cuites ou souples. On examinera tout d'abord la chaîne ou organsin. C'est elle qui a le plus à souffrir au tissage, et sa solidité doit répondre à d'autres exigences que la trame. L'organsin venant de la teinture est dévidé et tondu : il doit, sur le métier à tisser, subir une très forte tension. Pour les soies cuites, qui perdent au décreusage 20 à 25 % de leur poids, on ne doit pas descendre comme titre au-dessous de 18 à 20 deniers (2) : et ne pas charger au delà du *pair*. Cela fait encore une charge de 33 1/3 %, car un kil. de soie écrue pèse après décreusage 750 gr., qui doivent être remis à 1 kil. Malheureusement, on n'hésite pas à charger des organsins de 18 à 20 deniers à 30 ou 40 % au-dessus du pair, ce qui fait une charge réelle de 70 %. Une pareille charge est d'autant plus condamnable pour les nuances claires, qu'elle se donne avec des sels métalliques autrement nocifs que les matières tannantes, presque inoffensives, qu'on emploie pour les nuances foncées.

Il existe de grandes différences dans la facilité à prendre la charge pour les soies de diverses provenances. La soie cuite japonaise vient au premier rang, puis les soies d'Italie, du nord de la Chine, de Sanghaï, de Canton, de Minchew et enfin du Bengale. La différence de charge peut monter à 20 %, entre la soie du Japon et celle du Bengale, l'opération se faisant dans les mêmes conditions. Il existe même des différences sensibles entre les soies de même provenance, qui tiennent à la qualité même de la soie, à l'époque de la récolte, à la finesse de la fibre, au filage plus ou moins soigné.

Pour obtenir autant d'égalité que possible dans la charge, le teinturier doit donner la plus grande attention à l'origine et au titre des soies, qu'il met en œuvre. Le décreusage doit être mené autrement pour les diverses espèces de soie.

En Allemagne, on emploie actuellement (ce qui se fait en France depuis longtemps), une bien plus grande quantité de sortes de soies qu'autrefois : soies de l'Asie Mineure, de Brousse, de Syrie, du Bengale, de Hongrie. Si l'on compte les soies de Milan, de Turin, du sud de l'Italie, de France, d'Espagne, du Japon, de la Chine, de Canton, de Minchew, du Bengale, dont chacune comporte une demi-douzaine de qualités, avec des titres variant de 16 à 60 deniers, on a un aperçu de la masse de soies, auxquelles le teinturier a à faire.

On voit donc de quelle importance sont les renseignements que reçoit le teinturier sur les soies. Bien des malentendus, bien des pertes seraient évités par une entente préalable du fabricant et du teinturier. Celui-ci doit instituer des essais, pour voir comment la soie se comporte au décreusage et à la charge ; cela comporte des frais et une perte de temps.

Pour les couleurs foncées, où l'on peut employer exclusivement les matières tannantes pour la charge, on peut admettre 20 à 30 % de charge pour l'organsin titrant de 18 à 20 deniers. Les nuances moyennes, à charge mixte de tannin et de sels métalliques, peuvent recevoir une charge de 10 à 20 %.

Le noir fait exception : l'emploi étendu de matières tannantes (cachou) et de campêche modifie complètement la méthode de teinture et de charge. Dans la teinture de la soie en couleurs la charge précède la teinture; pour le noir, la teinture et la charge marchent de front. Il faut distinguer les deux grands groupes de noirs-bleus et de noirs-noirs. Les soies ont beaucoup à supporter durant la teinture, car elles passent par 5 ou 6 bains différents. L'organsin en noir-bleu ne doit pas être chargé au delà de 40 à 50 %, et ne doit pas avoir un titre inférieur à 20 deniers.

On teint aujourd'hui le noir-noir en organsin avec une charge de 110 à 120 % au-dessus du pair. Il y a environ 10 ans, la limite supérieure était de 60 % : elle a donc été doublée.

Des essais exacts ont établi que le volume de la fibre n'augmente de loin, pas avec la charge; un fil de soie chargé à 120 % n'est pas deux fois aussi gros qu'un fil chargé à 60 %. On peut dire, que 40 % au-dessus du pair constitue la limite jusqu'à laquelle le volume augmente à peu près proportionnellement à la charge. Au-delà, l'augmentation du volume est beaucoup plus faible, et avec une charge de 120 %, elle n'est que 1/3 ou 1/4 plus grande qu'avec une charge de 60 %. Pour une charge aussi forte, il est bon de prendre de l'organsin fortement tordu, et pesant de 22 à 24 deniers.

Les données précédentes se rapportent aux soies cuites. Les soies pour souple ne perdent par un traitement convenable qu'une faible partie de leur grès : la fibre dure et serrée s'ouvre, se gonfle et s'assouplit. Les soies teintes en souple s'emploient surtout pour la trame des tissus, auxquels elles

(1) *R. G. M. C.*, 1903, p. 75.

(2) Le *denier* ou *grain* pèse 0 gr. 53. Le numéro est le nombre de deniers d'un écheveau de 500 m., dans le numérotage lyonnais. *Réd.*

donnent de l'épaisseur et de la main, en particulier pour les étoffes à grain et à côtes, pour les failles et les moirés. Parfois les soies souples s'emploient pour la chaîne, pour donner un aspect mat au tissu, et servent à remplacer la soie grenadine, quand celle-ci ne peut être prise à cause de son prix élevé.

Les soies souples sont beaucoup moins attaquées que les soies cuites. Aussi a-t-on poussé leur charge pour les articles rubans et passementerie jusqu'à 500 °/₀ au delà du pair : 1 kil. donné à la teinture, en revient avec un poids de 5 kil. Les avis sont partagés sur la valeur d'une charge aussi énorme : on doit la rejeter en tout cas pour les étoffes de soie. Outre la fatigue que la soie subirait, une grande partie du profit présumé serait absorbé par les frais de teinture.

Pour le tissage des soieries, il ne faut pas pour les souples dépasser une charge de 250 °/₀, et le titre doit être d'au moins 30 deniers. Pour une charge de 200 °/₀, un titre de 26 à 30 deniers est suffisant. Il faut faire une différence suivant que la soie souple doit être teinte en noir-bleu ou en noir-noir : dans le premier cas, il ne faut pas dépasser une charge de 120 °/₀.

On a mentionné plus haut que parmi les soies cuites, celles du Japon supportent le mieux la charge : pour les souples, ce sont les bonnes trames de Milan. Il est à noter que les différentes sortes de soie présentent de grandes différences, au point de vue du temps nécessaire pour un bon assouplissage. Il faut une grande expérience pour connaître les meilleures conditions de charge et de traitement des soies souples, suivant qu'elles sont destinées à des étoffes d'habillement, de parapluies ou de cravates. En règle générale, pour la marchandise tramée plusieurs fois, il faut avec les titres fins diminuer la charge.

Les soies cuites en couleurs pour trame sont aujourd'hui chargées à 110 °/₀ au-dessus du pair. Le teinturier doit exiger un titre de 30 à 34 deniers, pour se garer des accidents dans une certaine mesure. Les soies cuites en noir sont chargées jusqu'à 250 °/₀, surtout pour les damassés. Le teinturier ne doit pas non plus dans ce cas accepter des soies d'un titre inférieur à 30-34 deniers.

Si les fabricants faisaient des essais plus exacts sur les fortes charges citées en dernier lieu, ils se convaincraient vite que leur avantage est plus qu'illusoire. Les soies cuites noires, chargées à 250 °/₀, sont dans la marchandise environ 200 °/₀ plus lourdes, mais présentent des inconvénients. Les frais de teinture sont énormément plus élevés, le fil est à peine plus épais, et les chances d'affaiblissement sont infiniment plus grandes. R.

FIBRES VÉGÉTALES (Procédé de teinture des, filés, tissus, etc., par **FARBWERKE VORM. MEISTER, LUCIUS et BRUNING** (*Deutsche Patent-Anm.*, F. 19. 932 du 9 mars 1905).

On n'est pas arrivé encore, malgré de nombreux essais, à résoudre d'une manière satisfaisante le problème qui consiste à fixer sur la fibre au moyen de foulards, en se servant de dissolutions concentrées, les couleurs pour cuves, et en particulier l'indigo, au lieu de teindre par le procédé compliqué de la cuve. Dans ces derniers temps, le brevet français 331260 indique un procédé de foulardage de l'indigo au moyen d'un bain renfermant de l'oxyde stanneux et de la soude concentrée. Mais ce procédé présente deux graves inconvénients : la soude concentrée mercerise la fibre, la fait se rétrécir, et entraîne une perte de surface du tissu; d'autre part, l'oxyde stannique précipité dans la fibre lui donne un toucher dur et désagréable.

On peut, par voie de foulardage, fixer les colorants pour cuves sur les fibres végétales, en évitant ces inconvénients. A cet effet, on emploie une solution fortement alcaline de leurs leucodérivés en présence de sucre de raisin (glucose), et à chaud. La lessive alcaline dans ce cas agit pour ouvrir la fibre et permet la teinture immédiate de la marchandise par un court passage en foulards, machine à passer les filés ou à teindre les chaînes. La quantité et la force de la lessive alcaline doivent être telles, qu'employée en solution aqueuse elle soit encore mercerisante. Le glucose empêche la formation d'une fleurée, qui a toujours été l'écueil des procédés de foulardage de l'indigo : la température voisine de l'ébullition agit dans le même sens. Le glucose, à la dose de 250 gr. ou plus par litre, empêche aussi la mercerisation et le rétrécissement du tissu. Dans la plupart des cas, c'est le glucose qui produit la réduction du colorant en leucodérivé : c'est le cas de l'indigo, de ses dérivés et des colorants soufrés, tandis que l'indanthrène, le flavanthrène, le mélanthrène, etc., ne sont pas réduits complètement par le glucose et il faut auparavant les réduire à l'hydrosulfite.

Pour la concentration du bain de foulardage, il est à remarquer qu'il faut employer les colorants, dans la proportion où ils doivent être mis sur la fibre. Par exemple, si l'on veut faire une teinture en indigo à 4 °/₀ chaque litre du bain devra renfermer 30 à 40 gr. d'indigo 100 °/₀. Pour une teinture à 1 °/₀, chaque litre de bain renfermera 7 à 10 gr. d'indigo 100 °/₀. La fibre passe en effet si rapidement dans le bain, qu'il n'y a pas extraction du colorant comme dans une cuve, mais bien une charge de la fibre en solution de concentration donnée, charge qui dépend de la manière dont la fibre est exprimée mécaniquement.

Dans le nouveau procédé, un déverdissage à l'air non seulement n'est pas nécessaire, comme dans la teinture en cuve, mais est même inutile ou nuisible. Le glucose semble, conjointement avec la soude concentrée, pouvoir empêcher l'oxydation à l'air de la marchandise foulardée. Même après un étendage de plusieurs heures, il ne se forme pas d'indigo bleu sur la fibre. Il est donc indiqué de passer la marchandise, peu de temps après le foulardage, dans l'eau et il se produit sur la fibre une oxydation de l'indigo blanc en indigo bleu. On peut du reste donner avant l'entrée dans l'eau un léger parcours à l'air, dans le but de refroidir la marchandise.

Le procédé est nouveau pour les couleurs pour cuves, comme pour l'indigo : des procédés de foulardage en glucose et soude concentrée ne sont décrits nulle part et ne sont pas employés industriellement. Sans doute on a indiqué pour des cas particuliers l'emploi de la soude caustique et du glucose pour la teinture et aussi pour l'impression. Le procédé de foulardage, qui consiste à passer la marchandise dans un bain concentré pendant 40 à 60 secondes, diffère profondément des procédés de teinture, où la matière colorante est appliquée sur la fibre au moyen d'un bain relativement étendu et dans un temps relativement long.

Le nouveau procédé semble, à première vue, copié sur le procédé connu d'impression de Schlieper et Baum, et pourtant il existe entre les deux manières d'opérer des différences essentielles et profondes.

Dans le procédé de Schlieper et Baum, on prépare d'abord le tissu en glucose, on imprime une

couleur épaissie renfermant de l'indigo finement divisé et de la soude concentrée : puis on vaporise rapidement en vapeur, exempte d'air, pour fixer l'indigo. On n'emploie donc pas de couleur de foulardage à base d'indigo. Quand l'indigo est dissous dans beaucoup d'alcali, qu'on ajoute du glucose à la solution, qu'on foularde ensuite et qu'on vaporise, il ne se fixe pas d'indigo : le colorant se trouve détruit.

Ex. I : On prépare un bain de 100 litres, dans lequel on chauffe avec précaution jusqu'à l'ébullition, en remuant bien, 20 kil. indigo M.L.B. en pâte à 20 %, 30 kil. glucose, 50 litres soude à 40° B. et 20 litres d'eau, jusqu'à dissolution complète. On met 25 litres de ce bain dans les châssis à double-fond chauffé d'un foulard à deux rouleaux et fait passer les pièces au large, en prenant soin que le niveau du bain reste fixe, par l'apport continu de bain frais. La marchandise exprimée passe dans une cuve à roulettes, renfermant par litre 15 gr. d'acide sulfurique et 15 c.c. de perchlorure de fer à 50° B. Après avoir passé entre deux rouleaux exprimeurs et par une courte course à l'air, la marchandise est lavée à fond dans une machine au large et séchée.

Ex. II : On prépare un bain avec 6 kil. noir thiogène MM conc., 30 kil. glucose, 35 litres eau et 50 litres soude à 40° B. et opère comme dans le cas de l'indigo.

Ex. III : On prépare une cuve avec 20 kil. indanthrène S, 25 litres hydrosulfite et 5 litres soude à 40° B. et on y ajoute une solution chaude de 30 kil. glucose dans 45 litres de soude et on emploie la dissolution, comme dans le cas de l'indigo.

R.

COLORANTS AU SOUFRE (Procédé pour nuancer les), par les **Fabriques de couleurs d'aniline et d'extraits, J. R. GEIGY** (*Deutsche Pat. Anm.*, A 12 321, du 25 août 1905).

On sait les difficultés que l'on éprouve à nuancer les colorants au soufre avec des colorants basiques : ceux-ci montent trop vite et d'une manière inégale, manquent de solidité à la lumière, au lavage et au frottement.

Les couleurs au chrome, employées jusqu'à présent surtout pour la teinture de la laine, peuvent être appliquées parfaitement pour le nuançage et le remontage des colorants au soufre. On obtient des nuances bien égales, solides à la lumière, au lavage et au frottement, si l'on a fait un choix judicieux des deux sortes de colorants. Relativement au rapport à établir entre le colorant au soufre et le colorant au chrome, il est à noter que les meilleurs résultats au point de vue de la solidité, sont obtenus, quand on remonte le colorant au soufre avec 0, 2 à 0, 5 % de colorant au chrome, mais ces proportions ne sont pas immuables. On peut opérer de deux manières, soit en mettant le colorant au chrome directement dans le bain de chrome chaud, soit en opérant après chromage dans un bain frais à 30°-50°.

Par exemple, on teindra 100 kil. de coton avec 10 kil. de Brun éclipse B, 5 kil. de sulfure de sodium crist., 5 kil. de soude calcinée et 40 gr. de sulfate de soude calc. par litre, 1 heure à 90°. On lavera et passera, une 1/2 heure à 90°, dans un bain frais renfermant 2 kil. de bichromate de potasse, 2 kil. de sulfate de cuivre et 3 kil. d'acide acétique. Après lavage, on teindra en bain frais de Rouge Erio au chrome B (200 à 500 gr.), qu'on dissout bien au préalable, 1/4 heure à la température ordinaire, puis on montera à 50°, lavera et séchera. R.

NUANCES BRUNES sur fibre, par oxydation de bases organiques, par **M. E. GRANDMOUGIN** (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 142).

L'article brun paramine de H. Schmid (1) a appelé de nouveau l'attention sur la production de nuances brunes pour fonds, pouvant être réservés ou enlevés, à la manière du noir de l article Prud'homme.

Le remplacement de l'aniline par des bases, donnant par oxydation un brun, a été souvent essayé, d'autant plus que nombreuses sont les bases qui remplissent cette condition. Ce sont surtout des diamines et des aminophénols : certains ont été parfois employés, les métaphénylène et métatoluylène-diamines, le *p.*-aminophénol, la benzidine, la dianisidine, etc. Ces corps étaient plutôt indiqués pour l'impression, car, à l'exception du *p.*-aminophénol, ils conviennent peu pour des bains de foulardage.

Le *p.*- aminophénol peut être employé comme l'aniline, dans un bain de prussiate.

On prendra 56 gr. de chlorhydrate de *p.*-aminophénol, 20 gr. de prussiate jaune, 80 gr. de solution de chlorate de soude (1 : 2) pour 1 litre. En vaporisant 3 minutes au Mather-Platt à 100°, on obtiendra un brun nourri, qui se laisse ronger par les mêmes couleurs, additionnées d'un peu de sulfite de potassium, que le noir Prud'homme. Le *p.*-aminophénol est bon marché, mais le brun qu'il donne laisse à désirer, comme solidité au savon, peut-être à cause de la présence du groupe OH. Ce brun se laisserait aussi ronger avec les couleurs chlorate et prussiate.

On peut, grâce à un tour de main, employer les diamines qui précipitent avec le prussiate jaune. Quand un groupe NH^2 d'une diamine renferme un radical acide, le groupe acétyle par exemple, la base se comporte comme l'aniline.

On peut donc préparer des bains de foulardage avec les corps suivants :

L'acétyl.-*m.*-phénylènediamine donne un brun olive (irrégulier).

L'acétyl.-*m.*-phénylènediamine donne un brun bistre.

La *m.*-aminophényleglycine donne un brun bistre.

L'acétyl.-*m.*-toluylènediamine donne un brun violet-rougeâtre (irrégulier).

L'*o.*-aminophénol donne un brun rougeâtre.

L'*o.*-anisidine donne un brun rougeâtre.

Le satin mercerisé pourra être foulardé avec le bain suivant :

50 gr. chlorhydrate d'acétylphénylènediamine.
28 — prussiate jaune.
700 — eau à 50°.
24 — chlorate de soude.
150 — eau.

Mettre à 1 litre, bien sécher après le foulardage, imprimer les rongeants et vaporiser 3 minutes à 100° ; laver et sécher.

L'oxydation ne se passe pastoujours régulièrement, et l'acétyl.-*p.*-phénylènediamine, par exemple, se comporte d'une manière très capricieuse, comparativement à la *p.*-phénylènediamine. La nuance n'est pas non plus toujours celle que l'on désirerait, et le bain de foulardage revient plus cher que celui du noir d'aniline ; pourtant ces couleurs devraient pouvoir remplacer les bruns dérivés de la nitrosorésorcine et des nitrosonaphtols.

Les di- et triaminodiphénylamines, le diamino-

(1) *R. G. M. C.*, 1906, p. 147.

diphénylméthane, le diaminotolylméthane, les diméthyle-*m*.- et *p*.-phénylènediamine ont donné aussi des nuances brunes plus ou moins intéressantes.

Les conditions d'oxydation exercent une action sur les résultats. Certaines de ces bases peuvent, par une oxydation ménagée, donner un noir inverdissable.

De ce nombre est la *p*.-aminodiphénylamine, qui a trouvé un emploi assez étendu comme base du noir diphényle.

Des fonds bleus présenteraient plus d'intérêt encore que des fonds bruns, si l'on pouvait les enluminer. Le bleu nitroso, fort intéressant, n'est que peu employé. On pourrait faire un bleu au prussiate jaune, à l'acide oxalique, à l'alun ou à l'alun de chrome, mais la nuance en serait trop pâle, et l'exécution donnerait lieu à des difficultés, indépendamment du peu de solidité du fonds aux alcalis.

Une base organique, la Furrine B, donne sur les poils et sur laine par oxydation un bleu foncé. Sur fibres végétales, ce bleu n'est pas solide et disparaît aux lavages.

R.

IMPRESSION

ROUGE DE NITROSAMINE (Note sur un) développé par vaporisage et à imprimer simultanément avec les couleurs au soufre et l'indigo, par M. **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 67).

On peut imprimer les couleurs au soufre et l'indigo en solution alcaline, à côté du rouge de paranitraniline sur mordant de naphtol, mais les pièces ainsi préparées ne peuvent pas être conservées bien longtemps avant l'impression.

On pourra obtenir un résultat analogue en imprimant sur tissu non mordancé une couleur composée de nitrosamine, de β-naphtol R dissous dans la quantité nécessaire de soude caustique, et de sulforicinate ; on ajoutera à la couleur un sel facilement décomposable, comme l'oxalate d'ammoniaque, qui développera le rouge par un vaporisage de deux minutes au petit Mather.

La couleur ainsi préparée ne se conserve malheureusement pas plus d'une demi-journée ; il sera préférable de mordancer les pièces en oxalate d'ammoniaque, mordant qui n'a pas l'inconvénient de décomposer sur le tissu, et de supprimer ce sel dans la couleur à laquelle on ajoutera un excès de soude caustique pour en augmenter la stabilité ; elle se conservera ainsi de un à deux jours.

Ci-joints des échantillons (1) pris sur pièces et imprimés sur tissu non mordancé avec la couleur suivante :

Rouge NRO.

12/10 lit. couleur A.
24/10 lit. adragante 75 par litre.
60 gr. oxalate d'ammoniaque.
24/10 lit. couleur B.

Couleur A.

360 gr. β-naphtol R (ML et R).
360 — soude cautique.
24/10 lit. adragante 75.
4/10 lit. sulforicinate de scude.

Couleur B.

1 k. nitrosamine.
2 lit. adragante 75.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

puis des échantillons pris sur pièces et imprimés sur tissu mordancé en oxalate d'ammoniaque à raison de 10 gr. par litre, avec la couleur suivante :

Rouge NR.

12/10 couleur A contenant la quantité double de soude caustique.
24/10 adragante.
24/10 couleur B.

Après vaporisage, les pièces sont acidées et savonnées.

ROUGE DE PARANITRANILINE Laque de) pour l'impression du coton, par MM. **P. WICKTOROFF** et **W. PHILIPPOFF** (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 181).

Les laques de colorants azoïques insolubles, préparées en mélangeant une solution d'un phénol et un sel de diazoïque, couvrent mal et la précipitation doit se faire en présence d'un corps insoluble, comme le sulfate de baryte, l'alumine, la silice, l'oxyde de zinc, le sulfate de plomb, les phosphates d'alumine, de chaux, de baryte, etc., les acides gras. Les essais, faits par les auteurs avec plusieurs de ces corps, n'ayant pas donné de résultats satisfaisants au point de vue de la nuance, ils ont eu recours à la cellulose précipitée par un acide de sa solution cuprammonique, mais le procédé est trop coûteux et compliqué. L'amidon, analogue à la cellulose, leur donna une laque excellente au point de vue de l'intensité.

On empâte 19 kil. amidon avec 15 kil. d'eau et on y introduit une solution, refroidie à 6°, de 1,5 kil. β-naphtol, 2,9 kil. soude à 20° B., 10 lit. eau bouillante et 15 kil. savon d'huile de ricin. La solution de diazoïque est préparée avec 3 kil. *p*.-nitraniline, 1,8 kil. nitrite, 5 lit. eau, 30 kil. glace, 9,2 kil. acide chlorhydrique 20° B., 8,8 kil. acétate de soude, 10 lit. eau et 10 kil. acide acétique à 6° B. On la filtre et la verse peu à peu, en remuant bien, dans le mélange de solution de naphtol et d'amidon. La laque formée est lavée par décantation, filtrée, pressée et modérément desséchée ; le rendement est de 25,6 kil.

Malheureusement, par un vaporisage prolongé, elle devient terne et perd son feu. Les auteurs ont alors, pour coaguler l'albumine, introduit dans la couleur de la formaldéhyde-ammoniaque. La couleur d'impression renferme 6 kil. laque, 1 kil. adragante (1 : 9), 4 kil. albumine de sang (2 : 3), 1 kil. huile d'olive, 1 kil. térébenthine et 600 gr. de formaldéhyde-ammoniaque. Celle-ci est préparée avec 3 kil. formaldéhyde 40 % et 2 kil. ammoniaque 25 %. Après vaporisage, on obtient un beau rouge, qui, après chlorage, est comparable au rouge de *p*.-nitraniline, produit directement sur la fibre. Mais la couleur, qu'elle soit fixée par un long ou court vaporisage, est très peu solide au frottement. L'augmentation de la proportion d'albumine n'ayant donné que des résultats négatifs, on essaya la gélatine en présence de formaldéhyde-ammoniaque ; mais, comme il faut chauffer la couleur et le châssis à couleur, la formaldéhyde-ammoniaque se décompose prématurément et coagule la gélatine. C'est l'amidon qui est cause de la fixation incomplète de la laque, et son remplacement partiel par des corps inorganiques donne une laque qui manque de vivacité.

Des essais avec des dérivés de l'amidon, tels que ses composés avec le calcium, le plomb, l'étain,

le bismuth ou ses combinaisons avec la formaldéhyde, ne réussirent point. Dans ces conditions, les auteurs songèrent à employer leur laque pour l'enluminage du bleu cuvé, en remplacement du vermillon ou des laques organiques. La couleur renfermait : 6,5 kil. laque, 6,5 kil. épaississant et 1,2 kil. huile d'olives. L'épaississant se composait de : 3,6 kil. de bichromate de soude, 2,4 kil. adragante (1 : 30), 1,6 kil. ammoniaque 25 % et 4 kil. albumine d'œufs (1 : 1). Ce rouge était coupé (7 : 1) avec le jaune rongeant au chromate, pour lui donner plus de pouvoir couvrant et plus de feu, et pour diminuer son épaisseur. Le jaune se composait de : 30 kil. jaune de chrome, 12,5 kil. albumine de sang (2 : 3), 2 kil. huile, 7 kil. bichromate de soude dans 13,5 lit. d'eau.

La marchandise, séchée après l'impression, passait en 10 secondes dans le bain acide ordinaire, puis était lavée et séchée. Le rouge ainsi obtenu supporte un savon à 75°.

La laque revient à environ 1 fr. 48 le kil., la couleur d'impression à 1 fr. 50 le kil. Le vermillon bleuâtre (B. A. S. F.) vaut 8 fr. 43 le kil. et la laque rouge (M. L. B.) 3 fr. 50 le kil., de sorte que le kil. de couleur d'impression revient à 4 francs.

R.

ENLEVAGES et DEMI-ENLEVAGES sur laine au sulfite de potassium, par MM. **J. HEILMANN** et **Cie** et **MARTIN BATTEGAY** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 55).

Pour ronger les teintures sur laine on se sert du sel d'étain, de l'hydrosulfite-formaldéhyde et de la poudre de zinc.

Il nous a paru intéressant de constater l'action du sulfite de potasse que l'on emploie dans l'impression du coton pour y obtenir des effets de demi-rongeants.

Nos essais faits jusqu'à présent démontrent que certains colorants acides sont également sensibles à l'action du sulfite de potasse. Selon le vaporisage, le rongeant est plus ou moins complet. On peut ainsi ronger à demi le bleu Domingo si on ne se vaporise que par un passage au Mather et Platt. On peut obtenir du blanc en continuant à vaporiser 1/2 à 3/4 d'heure sans pression.

Sur laine teinte en un mélange de colorants, dont certains résistent au sulfite de potasse, on obtient des effets colorés.

L'existence de colorants détruits par l'hydrosulfite-formaldéhyde ou le sel d'étain, mais suffisamment indifférents vis-à-vis du sulfite de potasse, nous permet de les imprimer avec ce dernier, et de les ronger en blanc ou en couleur. Nous teignons ainsi, par exemple, en un mélange de bleu Domingo et de très peu de cyanol, puis nous imprimons le jaune foulon avec le sulfite de potasse. Par un passage au Mather et Platt et un lavage à l'eau acidulée d'acide oxalique, on obtient du vert.

La surimpression en hydrosulfite-formaldéhyde nous donne le blanc.

Le sulfite de potasse ronge entre autres les colorants :

Domingoblau (Mühlheim).
Azosäurerot (Höchst).
Ponceau 3R.
Tartrazine.
Wollscharlach 4B (en jaune) (B. A. S. F.).
Etc

Ci-joint des échantillons à l'appui (1). Ils ont été imprimés avec les couleurs suivantes :

Couleur N° I.

Chauffer, empâter :

50 gr. acétate de soude.
100 — eau.
250 — british gum (poudre).

A froid :

700 — sulfite de potasse 45° B.

Couleur N° II.

Dissoudre :

60 gr. jaune foulon O (C).
250 — eau.
200 — british gum (poudre).

Ajouter à froid :

500 — sulfite de potasse 45° B.

Couleur N° III.

Dissoudre :

2 gr. colorant acide (violet formyl S4B, cyanol, cyanol + vert Guinée, etc.
100 — eau.
500 — british gum épaisse 15 10.

A froid :

400 — sulfite de potasse 45° B.

La coupure pour ces couleurs est la british gum épaissie.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **OSCAR MICHEL** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 57).

Dans ce pli cacheté que vous m'avez chargé d'examiner, MM. J. Heilmann et Cie et Martin Battegay nous font connaître les résultats d'essais de laine rongée au moyen du sulfite de potasse. Ce produit permet d'obtenir des rongeants blancs, mi-rongeants et rongeants colorés, selon les mélanges de matières colorantes employées pour la teinture ou ajoutées au sulfite de potasse. En surimprimant de l'hydrosulfite-formaldéhyde, on peut obtenir des effets blancs. Les marines sont teints au bleu Domingo (Léonhardt) que le sulfite de potasse ronge en bleu moyen par passage au Mather et Platt et en blanc par un vaporisage prolongé. Le blanc obtenu laisse toutefois à désirer.

Les échantillons accompagnant ce pli montrent les effets variés qu'on peut obtenir, suivant les indications des auteurs.

N'ayant pas trouvé de publication antérieure concernant l'application du sulfite de potasse comme rongeant sur laine, je vous propose l'impression de ce pli dans le Bulletin de la Société, suivi du présent rapport.

SÉCHAGE DES PIÈCES (Note sur le) imprimées au rouleau, par M. **EUGÈNE BOERINGER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 17).

Si, dans le but d'économiser le combustible, on cherche à améliorer une installation de machines à imprimer déjà existante, on se rend compte de suite qu'il y a deux consommations de vapeur bien distinctes et n'ayant aucun rapport entre elles : celle nécessaire au séchage des pièces et celle employée pour obtenir la force motrice.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

La consommation de vapeur pour le séchage est, en effet, à peu près la même, du moins pour une même couverture du tissu, que cette couverture soit donnée par un rouleau ou par douze, tandis que la force motrice nécessaire à l'impression sera, dans le second cas, presque décuplée. Les pièces imprimées les plus chargées en couleur ne contiennent pas plus de 5 kil. de liquide à évaporer, et la force des moteurs varie de 3 à 20 chevaux et plus.

On a été amené par cette constatation à scinder la question en deux, en cherchant à obtenir, séparément et indépendamment l'un de l'autre, le rendement maximum du moteur, d'une part, et celui du séchage de l'autre.

Pour tirer un meilleur rendement des petits moteurs à vapeur, dont l'usage est si commode, on a employé la détente avec une condensation centrale et l'on a séché les pièces dans des coursiers à plaques ou à air chaud en employant de la vapeur vive. Il est évident que si au moment où ces modifications ont été faites, on avait eu de la force électrique à sa disposition on eût conduit les machines à imprimer électriquement, puisque le rendement en eût été bien meilleur et le mouvement plus doux.

Cette manière de scinder la question est peut-être trop absolue, car il ne s'agit pas de tirer isolément le meilleur parti du moteur et celui du séchage, mais bien de diminuer la consommation totale de la vapeur nécessaire à cette double opération et pour cela il convient d'examiner chaque cas en particulier. Nous allons préciser notre pensée.

On sait qu'un moteur sans détente ni condensation n'utilise, pour produire la force, qu'environ 5 °/₀ des calories contenues dans la vapeur qui le traverse; par conséquent, si le poids de vapeur qu'il faut pour faire marcher le moteur est égal à celui nécessaire pour obtenir le séchage, il y a incontestablement avantage à se servir de la vapeur d'échappement du moteur pour sécher les pièces et c'est seulement quand la vapeur provenant du moteur dépassera d'une quantité suffisante celle qu'il faut pour le séchage, que l'on pourra avoir intérêt à perfectionner le moteur existant. Il n'en est évidemment pas de même pour une nouvelle installation à faire.

Comme la consommation de vapeur varie d'une machine à une autre, elle doit être déterminée pour chaque cas et comme, d'autre part, il est nécessaire de comparer entre elles les différentes manières de sécher les pièces pour choisir la meilleure, il faut procéder à une série d'essais tant sur les séchoirs que sur les moteurs, en ne perdant pas de vue qu'il ne s'agit pas d'une installation nouvelle à faire, mais bien de tirer le meilleur parti possible d'une installation déjà existante, et que, par conséquent, toute dépense doit être amortie par une économie de vapeur correspondante.

Cette note résume les différents essais faits dans ce but; une partie de ces essais a été faite en 1895 et 1896, en collaboration avec la Société alsacienne de constructions mécaniques et les autres par nous, de 1901 à 1905.

Nous examinerons d'abord les résultats obtenus en 1895 et 1896.

Nous n'avions pas un nombre suffisant de pièces à imprimer d'un même dessin pour faire les différents essais que nous avions en vue, et il nous paraissait indispensable d'opérer toujours dans les mêmes conditions pour obtenir des résultats comparables entre eux; d'un autre côté, il convenait de marcher en continu pour éviter les arrêts qui pouvaient modifier les résultats. Pour réaliser ce programme, nous avons huilé des pièces blanches avec deux des rouleaux d'une machine à six couleurs, l'un des rouleaux était lisse, l'autre était gravé, la pression était donnée aux deux rouleaux par des leviers chargés continuellement des mêmes poids. Dans ces conditions, 100 mètres de calicot blanc 3/4 20/20 prenaient 6 kil. 320 de liquide. Une chaudière était séparée du groupe et l'on mesurait l'eau évaporée en rétablissant chaque fois le niveau primitif dans la chaudière. Chaque essai a duré plusieurs jours et l'on a pris la moyenne des chiffres obtenus.

Nous observerons de suite que ces résultats diffèrent sensiblement de ceux obtenus en marche industrielle pour laquelle, par suite des arrêts, la consommation de vapeur par pièce augmente.

Premier essai.

Petit moteur travaillant sans détente ni condensation, la vapeur d'échappement séchant les pièces dans une course de 25 plaques à vapeur, non fermée et simplement un peu protégée contre le refroidissement par des draps de laine pendus autour de la chambre chaude.

On chauffe d'abord les plaques avec de la vapeur vive, puis avec la vapeur d'échappement du moteur.

Le séchage est lent puisque le coursier est mal protégé contre le refroidissement et que le parcours de la pièce dans la course est trop petit et qu'enfin, comme on n'imprime qu'avec deux rouleaux, la quantité de vapeur fournie par le moteur est minime.

Résultats : Vitesse de marche 0 m. 25 à la seconde, consommation de vapeur 38 kil. 6, pour faire marcher la machine et évaporer 6 kil. 320 d'eau, soit un rendement de 16,3 °/₀.

Deuxième essai.

Petit moteur travaillant sans détente ni condensation, la vapeur de l'échappement séchant les pièces dans un coursier à air chaud; un petit moteur à part fait marcher le ventilateur et son échappement se rend dans l'appareil tubulaire servant au chauffage de l'air.

Résultats : Vitesse de marche 0 m. 32 à la seconde, consommation totale de vapeur 40 kil. 1 par 100 mètres. L'appareil est mieux protégé que le précédent contre le refroidissement et le parcours de la pièce est un peu plus long (105 m. 70 au lieu de 90 m. 70); enfin, la vapeur est plus abondante, ce qui permet de sécher plus vite. La température de l'air à son entrée dans la course varie de 70 à 90° centigrades et quand la vapeur d'échappement du petit moteur conduisant le ventilateur n'est pas utilisée, la température de l'air descend vers 60°.

Comme on le voit, ce résultat diffère peu de celui obtenu dans le premier essai, tout en étant un peu moins bon.

Troisième essai.

Moteur avec détente et condensation ; les plaques sont chauffées avec de la vapeur vive.

Résultats : La vitesse de marche est de 0 m. 40 à la seconde et l'on sèche bien à cette vitesse. La consommation est de 49 kil. 16 pour évaporer 6 kil. 320 d'eau, le rendement est donc de 12,8 °/₀, force com-

prise. Le vide au condenseur n'est que de 40 centimètres et la température de l'eau de 60° en vue de son utilisation dans les tambours sécheurs, dont il sera question plus loin.

Quatrième essai.

Moteur avec détente et condensation ; le séchage est produit dans un coursier à air chauffé par de la vapeur vive. L'échappement de vapeur du petit moteur conduisant le ventilateur n'est pas utilisé.

Résultats : La vitesse de marche est de 0 m. 42 à la seconde. L'air peut être chauffé à 103°. La consommation de vapeur est de 59 kil. par 100 mètres, soit un rendement de 10.7 %, donc moins avantageux que le précédent.

Ces quatre premiers essais montrent qu'en marche continue le séchage par plaques à vapeur est, au point de vue de l'économie du combustible, plus avantageux que le séchage par l'air chaud, soit qu'on utilise la vapeur d'échappement du moteur, soit qu'on emploie de la vapeur vive pour opérer le séchage.

Pendant les essais on a relevé les diagrammes afin de se rendre compte de la force motrice nécessaire. Le calcul de ces diagrammes a été fait par la Société alsacienne de constructions mécaniques et a donné les résultats suivants :

Moteur sans détente ni condensation marchant à 100 tours à la minute, ce qui correspond à une vitesse d'impression de 0 m. 40 à la seconde. Les deux rouleaux ne sont que moyennement serrés contre le presseur.

	Chevaux.
Machine à vide	1,187
Drap de rouleaux, doublier, roulette, etc.	0,983
Ensemble	2,170
Deux rouleaux, chacun 1,18×2	2,360
En tout	4,530

Dans les mêmes conditions de marche, le moteur avec détente et condensation a pris 5 ch. 860. Ces chiffres diffèrent un peu de ceux que l'on trouve en marche courante où la pression donnée aux rouleaux est généralement plus forte que celle que nous avions et l'on peut, sans s'éloigner beaucoup de la vérité, admettre 1 ch. 5 par rouleau en moyenne pendant la marche, au lieu de 1 ch. 18 indiqué plus haut.

Cinquième essai.

La machine à imprimer est conduite par un moteur électrique ; le séchage est fait avec de la vapeur vive employée successivement à deux pressions différentes et condensée dans des plaques.

On connaît le rendement d'un moteur électrique ; cet essai a donc uniquement pour but de déterminer l'emploi de vapeur nécessité par le séchage seul ; rappelons que si le séchoir était mal protégé contre le refroidissement, le travail était continu.

Résultats : En 32 heures et 10 minutes ou 1 930 minutes, il a été condensé dans 23 plaques ayant 2 m. sur 1 m. et en employant de la vapeur entre 3 et 4 kil. 3500 kil. de vapeur, soit 420 kil. à l'heure, ou 7 kil. en moyenne à la minute ; il a été séché 38 127 m. de calicot, il a donc fallu 35 kil. 41 pour 100 m. contenant 6 kil. 320 de liquide, soit un rendement de 17,8 % pour le séchage seul. Dans l'essai N° 1, et avec le moteur, il n'a fallu que 38 kil. 6, soit seulement 3 kil. 2 de plus que pour le séchage seul avec de la vapeur vive.

Un moteur sans détente ni condensation joue, pour ainsi dire, le rôle de détendeur de vapeur. Ensuite nous avons constaté qu'en ne séchant pas de pièc s, mais la vapeur restant toute la journée dans les plaques, la consommation de vapeur a été en moyenne de 384 kil. par heure. Le séchage des pièces n'a donc augmenté la condensation que de 36 kil., soit 8,6 % de plus qu'en ne séchant pas les pièces.

En faisant un essai analogue avec de la vapeur vive détendue à environ 1 atmosphère, il ne s'est condensé que 270 kil. à l'heure en ne séchant pas de pièces. Ces deux derniers résultats s'expliquent par la radiation et la convection différente, résultant de la différence de température de la vapeur employée dans chacun des cas. Ces essais montrent l'importance qu'il y a à bien protéger le séchoir contre le refroidissement, et cette précaution est d'autant plus nécessaire que la vapeur employée au séchage est à une température plus élevée.

Sixième essai.

Moteur sans détente ni condensation, séchage sur tambours chauffés par l'eau chaude provenant de la condensation de la vapeur d'échappement du moteur.

Le séchage des pièces par contact, sur des tambours chauffés à la vapeur étant le plus économique, nous avons pensé que l'on pourrait envoyer la vapeur d'échappement du moteur dans des tambours et sécher ainsi les pièces imprimées. L'inconvénient de ce système est que toutes les couleurs ne peuvent pas supporter une température aussi élevée et, par conséquent, nous avons préféré nous servir de l'eau comme véhicule de la chaleur, sa température, qui reste toujours au-dessous de 100°, est facilement réglable au degré voulu.

Nous avons donc fait construire par la Société alsacienne un séchoir avec des tambours annulaires dans lesquels l'eau chaude peut circuler. La vapeur d'échappement se rend dans un appareil tubulaire, l'eau mise en mouvement par une pompe centrifuge passe dans l'intérieur des tubes, et, de là, par refoulement, dans les tambours, et se rend dans un petit réservoir supérieur. La même eau fait continuellement le même trajet. Le développement des tambours est de 25 m.

Résultats : Quand on sèche des pièces de calicot 20/20 huilées comme dans les essais précédents, la température de l'eau monte continuellement, et en partant le matin de 56°, l'eau atteint 85° le soir ; à cette température on peut sécher à une vitesse de 0 m. 70 à la seconde ; la consommation de vapeur est de 24 kil. par 100 m. Cette consommation est moindre que dans le N° 1 parce qu'il n'existe pas de contre-pression derrière les pistons à vapeur.

Nous avons fait des essais d'impression, les couleurs sont aussi vives que si elles avaient été séchées dans un coursier à plaques, mais comme les tissus imprimés contenaient moins de liquide à évaporer que les pièces huilées, une grande partie de la vapeur ne pouvait plus être condensée, ce qui donnait une telle buée dans la salle qu'il a fallu l'évacuer par un tuyau en dehors du bâtiment ; le moteur fournissait plus de vapeur qu'il n'en fallait pour sécher les pièces.

A 100 tours du moteur, c'est-à-dire à une vitesse d'impression de 0 m. 40 à la seconde, la force em-

ployée a été de 6 ch. 44; avec le séchoir à plaques nous avions trouvé 4 ch. 53, soit une différence d'environ deux chevaux en plus.

Depuis 1896, cet appareil fonctionne à notre entière satisfaction, la pièce sort sans aucun pli, et si nous n'avons pas remplacé nos courses, c'est parce que l'économie de combustible, qui résulte de l'emploi de ce mode de séchage, ne permet pas d'amortir les frais de l'installation qui représentent environ 13 000 fr. par séchoir. Pour une installation nouvelle il en serait autrement, car le séchoir à tambour n'est pas plus cher qu'un séchoir à plaques.

Septième essai.

En novembre et en décembre 1901, nous avons fait des essais en marche industrielle en groupant trois machines à imprimer, une à 8 couleurs, une à 6 couleurs, et une à 3 couleurs. Les courses sont avec plaques à vapeur, comme celle qui a servi aux essais précédents; elles ne sont pas protégées contre le refroidissement, la vapeur d'échappement des moteurs sert au séchage; on commence à chauffer les plaques avec de la vapeur vive. En novembre, en 25 jours de travail, nous avons imprimé 350 070 m. et consommé 236 390 kil. de vapeur, soit 67 kil. 54 par 100 m. En décembre, en 25 jours, nous avons imprimé 333 310 m. et consommé 223 890 kil. de vapeur, soit 67 kil. 17 par 100 m. Ces chiffres ont une concordance parfaite. L'eau était mesurée avant son entrée dans la chaudière.

Après avoir acquis la certitude que pour l'ensemble de nos machines à imprimer, la vapeur d'échappement de nos différents moteurs était plus que suffisante pour obtenir le séchage des pièces imprimées et que le remplacement des courses par des tambours à eau chaude ne pouvait se payer par l'économie de vapeur qui serait réalisée, il ne restait qu'à tirer de nos chambres chaudes les meilleurs résultats possibles et, par conséquent, à perfectionner nos séchoirs à plaques.

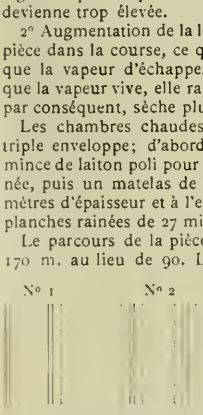
Ces perfectionnements ont été de deux sortes :

1° Entourage des courses pour éviter le refroidissement des plaques; cet entourage a encore l'avantage d'empêcher qu'en été la température de la salle devienne trop élevée.

2° Augmentation de la longueur du parcours de la pièce dans la course, ce qui est indispensable parce que la vapeur d'échappement étant moins chaude que la vapeur vive, elle rayonne moins fortement et, par conséquent, sèche plus lentement.

Les chambres chaudes ont été entourées d'une triple enveloppe; d'abord, à l'intérieur une feuille mince de laiton poli pour renvoyer la chaleur rayonnée, puis un matelas de bourre de soie de 15 millimètres d'épaisseur et à l'extérieur une couverture de planches rainées de 27 millimètres d'épaisseur.

Le parcours de la pièce a été presque doublé, il a 170 m. au lieu de 90. La pièce se meut, comme d'habitude, en colimaçon pour que le côté imprimé ne vienne pas trop tôt en contact avec les roulettes, seulement, au lieu de ne faire passer les pièces qu'une fois entre deux plaques comme on le fait généralement (N° 1), nous avons adopté la disposition N° 2, qui permet de sécher avec la vapeur d'échappement, et sans ajouter de la vapeur vive, les dessins les plus chargés. Les échappements des différents moteurs aboutissent dans un gros tuyau, et de là se rendent dans les plaques. Un gros collecteur réunit toutes les eaux de condensation des plaques, l'eau en est extraite automatiquement par des purgeurs. Chaque course a un petit ventilateur Blackmann mu par le moteur afin de renouveler l'air de la chambre chaude; il s'arrête quand la machine ne fonctionne pas. L'air sort vers 60 à 65° centigrades, saturé au cinquième environ.



Huitième essai.

Sur la première machine qui a été installée de cette manière, nous avons fait quelques essais pour déterminer le temps nécessaire pour chauffer les 23 plaques de la course, et nous rendre compte de l'économie de vapeur résultant de l'entourage des courses. Ces essais ont été faits en mai et juin 1902. Une partie de la vapeur se condense dans les plaques, une autre partie s'échappe non utilisée. La vapeur condensée dans les plaques a été mesurée directement, celle inutilisée passait par un serpentin refroidi, s'y condensait, et était ensuite mesurée. Le chauffage des plaques avec la vapeur vive a duré de 30 à 40 minutes; la moyenne de 16 expériences a été de 32 1/2 minutes et nous a donné les résultats suivants :

	Kil.
Vapeur condensée dans les plaques....	1.954
Vapeur non utilisée.....	1.510
Total employé.....	3.464

Soit en moyenne par opération :

	Kil.		%
Vapeur utilisée.....	122,1	ou	56,4
Vapeur non utilisée.....	94,4		43,6
Total.....	216,5		100,0

La condensation de 122 kil. 1 en 32 1/2 minutes donne $\frac{122.1}{32,5}$ — 3 kil. 75 de condensation en moyenne par minute pour les 23 plaques.

La quantité de vapeur perdue étant considérable, on a chauffé moins longtemps; la durée moyenne de 34 autres expériences a été de 13 minutes, ce temps a été suffisant. La consommation moyenne par opération a été de :

	Kil.		%
Vapeur utilisée.....	77,4	ou	88,7
Vapeur non utilisée.....	9,8		11,3
Total.....	87,2		100,0

et par minute $\frac{77\ k.\ 4}{13}$ — 5 kil. 95 en moyenne.

On conçoit facilement que plus la durée du chauffage est courte, plus la condensation moyenne par minute est grande.

Nous avons constaté qu'avec les courses non entourées, il fallait souvent ajouter de la vapeur vive pour arriver à sécher avec la vapeur d'échappement et que depuis qu'elles sont entourées et que le parcours est allongé, non seulement il ne faut plus ajouter de vapeur vive pendant la marche, mais l'échappement donne encore un excès de vapeur non utilisée par le séchage.

Après avoir modifié les séchoirs, c'est-à-dire les avoir bien protégés contre le refroidissement et augmenté la longueur du parcours de la pièce dans la chambre chaude, nous avons considéré l'étude des séchoirs comme terminée, et nous nous sommes occupés de celle des moteurs.

Pour cela, nous avons fait deux séries d'essais :

1° Marche avec moteur à vapeur, la vapeur d'échappement servant au séchage, c'est-à-dire le système que nous employons ;

2° Détermination de la vapeur consommée uniquement pour le séchage; la machine à imprimer étant supposée conduite électriquement.

Les chambres chaudes étant bien protégées contre le refroidissement, ce qui diminue la consommation de vapeur, et la marche n'étant plus continue, ce qui l'augmente, les résultats devaient probablement être différents de ceux trouvés en 1895 et 1896.

Ces essais ont été faits en novembre et décembre 1904, sur les trois machines ayant servi aux essais de 1901; savoir, une machine à 8 couleurs, une à 6 couleurs et une à 3 couleurs. La vapeur, assez régulièrement tenue à 5 kil. de pression, était fournie par une chaudière séparée du groupe dont on mesurait l'eau d'alimentation. Ces essais avaient pour but principal de se rendre compte, si un moteur plus perfectionné ou l'installation d'une commande électrique donneraient une économie de vapeur suffisante pour amortir les dépenses nécessitées par le changement de moteur dans une installation déjà existante.

Neuvième essai.

Marche avec moteur ordinaire, la vapeur d'échappement servant au séchage et la course étant bien protégée contre le refroidissement.

Nous avons déterminé :

1° La consommation totale de vapeur par 100 m. de tissu imprimé, en mesurant l'eau introduite dans la chaudière;

2° La condensation dans les conduites jusqu'à l'arrivée de la vapeur dans les machines;

3° La condensation dans les plaques;

4° La vapeur en excès, mesurée après l'avoir condensée dans un serpentin refroidi;

5° Enfin, et par différence, la vapeur qui s'est condensée dans le moteur et les pertes.

En 30 jours de travail, nous avons imprimé 3 547 pièces de 100 m. en 1, 2, 3, 4, 5 et 6 couleurs, donnant comme moyenne d'impression 2 coul. 58. La production moyenne par machine et par jour a donc été de 39,4 pièces de 100 m.

Résultats: La consommation totale d'eau mesurée avant son introduction dans la chaudière, a été de 207 370 kil., soit par pièce, en moyenne, 58 kil. 5 de vapeur, se décomposant comme suit :

	Kil.		%
Condensations dans les tuyaux d'amenée.....	3,2	ou	5,4
Condensation dans les plaques.	32,4		55,4
Vapeur en excès.....	12,0		20,5
Par différence dans le moteur et les pertes.....	10,9		18,7
Total par 100 mètres...	58,5		100,0

Dixième essai.

Détermination de la vapeur consommée pour le séchage seul, les moteurs des machines à imprimer sont alimentés par d'autres chaudières.

La pression de la vapeur introduite dans les plaques était de 3 kil.; on avait soin, chaque fois qu'une machine à imprimer était arrêtée, de fermer la vapeur qui alimentait sa chambre chaude; nous pensions pouvoir réduire ainsi la consommation de la vapeur à son minimum. Cette manœuvre n'a pas été très utile car, quand une machine s'arrêtait, comme les deux autres continuaient à marcher et que les chambres chaudes se communiquaient, de la vapeur entrait dans les plaques de la chambre chaude de la machine arrêtée et s'y condensait.

Résultats : La consommation de vapeur a été supérieure à celle trouvée pour la vapeur d'échappement, 37 kil. 5 au lieu de 32 kil. 4, ce qui n'a rien d'extraordinaire, vu sa température plus élevée. En 1895-1896, dans l'essai N° V, nous avions trouvé 35 kil. 4 pour un séchoir qui, il est vrai, était mal protégé contre le refroidissement, mais qui fonctionnait en marche continue, ce qui diminuait la consommation par pièce.

Le nombre de kilos de vapeur vive qu'il faut pour sécher une pièce est excessivement variable, il dépend, d'abord, du soin que prennent les ouvriers de fermer les robinets de vapeur quand la machine n'imprime pas, et ensuite du nombre de pièces qui passent par le séchoir, car la quantité de vapeur assez considérable qu'il faut pour la mise en train et pour maintenir le séchoir en état de fonctionner, se répartit sur plus ou moins de pièces.

Quand on sèche avec de la vapeur d'échappement, l'introduction de vapeur dans les plaques cesse avec l'arrêt de la machine, quand les différentes machines ne sont pas en communication entre elles, et quand elles communiquent ce n'est que l'excès de vapeur qui se rend dans les machines arrêtées.

L'économie qui peut résulter de l'emploi d'un moteur perfectionné ne peut porter que sur deux consommations de vapeur, celle du moteur que l'on remplace et celle de la vapeur en excès, c'est-à-dire dans les conditions de notre essai N° IX sur 10 kil. 9 et 12 kil., soit en tout sur 23 kil. de vapeur pour 100 mètres.

Supposons donc une machine imprimant en moyenne de 2 à 3 couleurs, et cherchons quels seraient les résultats pour des productions annuelles de 10,000, de 12,500 et de 13,000 pièces de 100 mètres. Si nous comptons les kil. de vapeur à 3 francs et en admettant une différence de 23 kil. de vapeur par pièce, nous aurons pour :

		Fr.
10.000 pièces.....	10.000 × 23 × 0,003 =	690 »
12.500 —	12.500 × 23 × 0,003 =	862 50
15.000 —	15.000 × 23 × 0,003 =	1.035 »

Ces sommes doivent être supérieures à l'amortissement du nouveau moteur et au coût de sa force motrice, pour qu'il puisse y avoir intérêt à modifier un moteur existant pour une machine ayant au plus 3 couleurs.

La force motrice peut être perfectionnée de différentes manières :

1° En surchauffant la vapeur ;

2° En mettant le compteur en compound, ce qui diminue sa consommation, et séchant les pièces avec de la vapeur d'échappement;

3° En conduisant la machine à imprimer électriquement et en séchant les pièces par la vapeur vive aussi détendue que le permet le séchage.

I. — Surchauffe.

Si derrière la grille d'une chaudière on place un surchauffeur, le coût de la vapeur produite dans la chaudière restera sensiblement le même, car la surchauffe se produira principalement par la chaleur

que les gaz rayonnent contre le sol et qui est, pour ainsi dire, complètement perdue.

Pour une chaudière produisant 1 200 kil. de vapeur à l'heure, soit 3 600 tonnes de vapeur par an, il faut placer un surchauffeur revenant à environ 3 000 francs mis en place, ce qui, en comptant 15 % d'intérêt et d'amortissement, nécessite une somme annuelle de 450 francs. Cet amortissement augmentera donc le prix de la tonne de vapeur de $\frac{450}{3600} = 0$ fr. 125. Si l'on compte la tonne de vapeur à 3 francs, l'augmentation serait de 4,2 % environ.

Si nous reprenons le chiffre de consommation trouvé de 58 kil. 5 par pièce, 4,2 % de cette quantité représente 2 kil. 46. L'intérêt et l'amortissement du surchauffeur seront donc payés par une économie de 2 kil. 46 de vapeur par pièce. La condensation dans les tuyaux a, pour notre cas, été trouvée de 3 kil. 2 par pièce; si elle est supprimée par la surchauffe, l'installation se payerait et nous aurions encore l'avantage d'avoir de la vapeur saturée sèche à l'entrée du moteur, ce qui améliorerait son rendement.

II. — Moteur en compound.

La transformation d'un moteur ordinaire en compound coûte presque aussi cher qu'un moteur neuf. Les moteurs en compound consomment de 25 à 30 % de moins que les moteurs ordinaires et ont l'avantage, sur une commande électrique, de permettre le séchage par la vapeur de l'échappement, ce qui représente, comme nous l'avons trouvé, en moyenne environ 5 kil. de vapeur de moins par pièce, mais, par contre, les moteurs en compound consomment à force égale plus de vapeur qu'une commande électrique.

Pour une machine à 3 couleurs, un moteur compound neuf revient à environ 3 300 francs, dont 15 % d'intérêt et d'amortissement font 495 francs. En retranchant des 58 kil. 5 les 3 kil. 2 qui se condensent en route, il reste 55 kil. 3 dont 25 % = 13 kil. 8, ce qui représente pour :

		Fr.
10.000 pièces....	13 k. 8 × 10.000 × 0,003 =	414 »
12 500 —	13 k. 8 × 12.500 × 0,003 =	517 50
15.000 —	13 k. 8 × 15 000 × 0,003 =	621 »

dont il faut déduire les 495 francs d'intérêt et d'amortissement. En imprimant 12 000 pièces par an, on arrive à la parité comme prix de revient, mais on n'a pas encore de bénéfice.

III. — Moteur électrique.

Une dynamo réceptrice pour une machine à imprimer à 3 couleurs revient à 4 500 francs, posée; il faut donc, pour obtenir 15 % d'intérêt et d'amortissement, compter 675 francs par an, en les déduisant des sommes trouvées précédemment (page 29), il restera disponible pour :

		Fr.
10.000 pièces...	690.00 — 675 — =	15 »
12.500 — ...	862.50 — 675 — =	187 50
15.000 — ...	1.035,00 — 675 — =	360 »

Sommes desquelles il faut encore déduire ce que coûte la vapeur de la force électrique, que nous allons calculer en nous servant des renseignements fournis par la Société alsacienne de constructions mécaniques.

Avec une vitesse d'impression de 25 mètres à la minute (0 m. 41 à la seconde) une machine à imprimer à 3 couleurs prend 7 chevaux. Ce chiffre correspond bien à celui que nous avions trouvé en comptant 1 ch. 5 par rouleau.

Par suite de la double transformation de force en électricité et d'électricité en force, et étant donné que la dynamo ne donne son rendement maximum que pour deux ou trois vitesses, tandis que pour les vitesses intermédiaires une partie du travail doit être détruit par le rhéostat, il faut, même avec un très bon moteur, compter 10 kil. de vapeur par cheval-heure, soit pour les 7 chevaux $7 \times 10 = 70$ kil.

Avec une vitesse de 25 mètres à la minute, une pièce de 100 mètres met 4 minutes pour être imprimée et pour 10 000 pièces il faudra : $10\,000 \times 4 = 40\,000$ minutes ou 667 heures. La machine ne travaille pas continuellement d'une façon utile, elle doit faire des échantillons, il faut mettre les dessins au rapport, laver les rouleaux, etc., et si nous n'admettons pour cela que le cinquième du temps réellement utilisé, soit $\frac{667}{5} = 133$ heures, nous aurons un total de 800 heures pendant lesquelles la machine consommera de la force et, par conséquent, de la vapeur.

Nous trouverions de même que pour imprimer 12 500 pièces, il faut 1 000 heures de marche et pour 15 000 pièces 1 200 heures.

S'il faut 70 kil. de vapeur par heure de marche, en comptant la vapeur à 0 fr. 003 le kil., nous dépenserons pour la force motrice en imprimant :

		Fr.
10.000 pièces....	70 × 800 × 0,003 =	168
12.500 —	70 × 1000 × 0,003 =	210
15.000 —	70 × 1200 × 0,003 =	252

Il faut encore ajouter 5 kil. de vapeur de plus pour le séchage par la vapeur vive, soit pour :

		Fr.
10.000 pièces....	10 000 × 5 × 0,003 =	150 »
12.500 —	12.500 × 5 + 0,003 =	187 50
15.000 —	15.000 × 5 × 0,002 =	225 »

Soit en tout pour la force motrice et la vapeur qu'il faut en plus pour le séchage pour :

		Fr.
10.000 pièces...	168 + 150 » =	318 »
12.500 —	210 + 187 50 =	397 50
15.000 —	252 + 225 » =	477 »

Pour payer ces sommes il nous reste, comme nous venons de le voir (page 31), respectivement 15 francs — 187 fr. 50 et 360 francs.

Donc, pour une machine à 3 couleurs existante, on pourrait à la rigueur transformer le moteur en compound, mais il serait onéreux de le remplacer par une commande électrique, il vaut mieux le laisser tel et le seul perfectionnement qu'on pourrait faire serait de surchauffer la vapeur.

Si l'économie de vapeur est insuffisante pour faire un changement de moteur à une machine existante, quand il s'agit d'impression à 3 couleurs ou moins, il ne s'en suit pas que le cas soit le même pour des machines à 6, 8 ou 12 couleurs, qui consomment beaucoup plus de vapeur pour la force motrice et laissent, par conséquent, un plus grand excès de vapeur disponible.

Pour être fixé expérimentalement à cet égard, nous avons déterminé la consommation de vapeur par pièce imprimée sur une machine à 12 couleurs. Avant d'indiquer les résultats obtenus dans cet essai,

nous nous rendrons compte, comme tout à l'heure, des différents éléments du coût résultant de la transformation du moteur à vapeur en moteur électrique.

Moteur électrique pour une machine à 12 couleurs.

Pour une machine à 12 couleurs la dynamo réceptrice avec socle et engrenages, revient, posée, à 8 000 francs. Pour amortir cette somme, à raison de 15 % l'an, il faut 1 200 francs. En imprimant à la vitesse de 15 mètres à la minute la machine prend 21 chevaux.

Admettons, comme tout à l'heure, 10 kil. de vapeur par cheval-heure, soit $21 \times 10 = 210$ kil. de vapeur consommés par heure de marche de la machine à imprimer conduite électriquement. Avec une production de 15 mètres à la minute, une pièce de 100 mètres passe en 6 1/2 minutes. En établissant le calcul comme tout à l'heure et en tenant compte du temps où la machine marche sans produire, nous trouverons que pour une production annuelle de :

7.000 pièces,	il faudra	934	h. de marche.
8.000	—	1.067	—
9.000	—	1.200	—

d'où une consommation de vapeur pour la force pour :

7.000 pièces	de	934×210	= 196.100	k. de vapeur.
8.000	—	1067×210	= 224.000	—
9.000	—	1205×210	= 252.000	—

Pour qu'il y ait intérêt à changer le moteur, il faut que les 1 200 francs d'intérêt et d'amortissement que nous avons comptés puissent être payés par une économie de vapeur; au prix de 3 francs les 1 000 kil. de vapeur, ces 1 200 francs représentent 400 000 kil. En admettant en moyenne 37 kil. 5 de vapeur vive pour le séchage d'une pièce, nous emploierons pour :

7 000 pièces....	$7.000 \times 37,5$	= 262.500	k. de vapeur.
8.000 —	$8.000 \times 37,5$	= 300.000	—
9.000 —	$9.000 \times 37,5$	= 337.500	—

Nous formerons ainsi le tableau suivant :

	CONSOMMATION DE VAPEUR POUR		
	7000 pièces.	8000 pièces.	9000 pièces.
	kil.	kil.	kil.
Poids de vapeur pour produire électriquement la force motrice.....	196.100	224.000	252.000
Intérêt et amortissement du changement du moteur à vapeur exprimé en kilos de vapeur.....	400.000	400.000	400.000
Séchage des pièces.....	262.500	300.000	337 500
Total en kilos de vapeur.	858.000	924 000	989.500
Et par pièces.....	122,8	115,5	109,9

En ne tenant pas compte de la condensation de vapeur dans les tuyaux d'amenée.

On ne pourra donc avoir intérêt à changer de moteur que si le système actuellement employé exige une dépense de vapeur supérieure à celle indiquée ci-dessus.

Onzième essai.

Machine à imprimer à 12 couleurs avec moteur ordinaire sans détente ni condensation.

L'essai a duré une semaine entière. En déduisant de la consommation totale de la vapeur relevée à la chaudière la condensation dans la conduite d'amenée de la vapeur, pour rendre les chiffres comparables à ceux ci-dessus, nous avons trouvé que l'impression d'un dessin meuble à 12 couleurs a nécessité 107 kil. 4 de vapeur par 100 mètres. Donc, même pour une machine à 12 couleurs existante, il n'y a pas intérêt à remplacer le moteur ordinaire par une commande électrique.

Installations nouvelles.

Quand on a de la force électrique à sa disposition et qu'il s'agit d'installer de nouvelles machines à imprimer, le système le plus économique est de conduire électriquement les machines à imprimer, quel que soit le nombre de leurs couleurs, et de sécher les pièces sur des tambours à eau chauffée, à la température voulue, par de la vapeur vive.

Examinons deux cas extrêmes, celui d'une machine à 3 couleurs et celui d'une machine à 12 couleurs et admettons que dans les deux cas il faille évaporer 5 kil. de liquide contenu dans une pièce de 100 mètres, ce qui, avons-nous dit, est un maximum.

En nous reportant à ce qui précède, pour une machine à 3 couleurs produisant 25 mètres à la minute ou 1 500 mètres à l'heure, il faut 7 chevaux, et comme les tambours à eau prennent 2 chevaux de plus qu'un séchoir à plaques, il faudra 9 chevaux qui, à 10 kil. de vapeur par cheval-heure, font 90 kil., plus 1/5 que nous avons ajouté pour le travail non productif, soit $90 \text{ kil.} + \frac{90 \text{ kil.}}{5} = 108$ kil. pour 1 500 mètres ou 7 kil. 2 par 100 mètres.

Les machines à sécher sur tambours chauffés par de la vapeur ont un rendement utile de plus de 50 %, tout en perdant la chaleur contenue dans l'eau de condensation. Pour les tambours à eau chaude, cette perte n'existe pas, puisque c'est toujours la même eau que l'on réchauffe avec de la vapeur, de plus, les tambours à eau chaude perdent moins par rayonnement et convection que les tambours à vapeur puisque leur température est moins élevée; le rendement thermique des tambours à eau doit donc être supérieur à celui des tambours à vapeur, mais comme nous n'avons pas à cet égard de données d'expériences, nous admettrons que le rendement des tambours à eau ne dépasse pas 50 % et qu'il faut 10 kil. de vapeur pour évaporer les 5 kil. de liquide contenus dans la pièce.

Il nous faudra donc au maximum :

	Kil.	
Pour la force motrice.....	7,2	de vapeur.
Pour le séchage.....	10,0	—
En tout pour 100 mètres....	17,2	—

Dans l'essai N° IX, nous avions trouvé une consommation totale de 58 kil. 5. Si nous en déduisons les 3 kil. 2 condensés dans la conduite d'amenée de vapeur, il reste un emploi de 55 kil. 3, soit 38 kil. de vapeur en plus par pièce. Pour 10 000 pièces, la différence sera de 380 tonnes qui, à 3 francs la tonne, font 1 140 francs de différence de consommation par an en faveur de la conduite électrique des machines avec séchage sur tambours à eau chaude.

En raisonnant de même pour une machine à 12 couleurs, nous trouverions :

	Kil.	
Pour la force motrice.....	30,7	de vapeur.
Pour le séchage.....	10,0	—
Ensemble pour 100 mètres..	40,7	—

Dans l'essai N° XI, la consommation par pièce a été de 107 kil. 4, soit une différence de 66 kil. 7 par pièce, ce qui, pour 7 000 pièces, représente une économie annuelle de 466,9 tonnes de vapeur ou 14 000 francs.

S'il n'existe pas de force électrique disponible et qu'il faille la créer et, par conséquent, amortir la dépense, le résultat sera évidemment moins avantageux, mais, à notre avis, préférable encore au système des petits moteurs avec séchage par plaques à vapeur.

Conclusions.

De ce qui précède nous pouvons, en nous plaçant au point de vue de l'économie du combustible, tirer les conclusions suivantes :

Pour les tissus imprimés, et dans les conditions de nos essais, le séchage produit par des plaques à vapeur est plus avantageux que celui obtenu par de l'air chaud et, à notre connaissance, le meilleur marché de tous est celui fait sur des tambours chauffés par de l'eau chaude.

La commande électrique avec l'emploi des coursiers à plaques ou à air chaud, ne réalise pas d'économie de combustible en général.

La commande électrique pour conduire les machines à imprimer et le séchage des pièces sur tambours chauffés par de l'eau chaude doivent être employés pour de nouvelles installations, mais l'économie qui résulte de cette manière d'opérer n'est pas suffisante pour permettre la transformation d'un matériel existant, à moins qu'on ne se contente d'environ 7 % pour l'intérêt et l'amortissement de la dépense à faire, et que l'on ait de la force électrique à sa disposition.

VARIA

COULEURS D'ANILINE (Décadence de l'industrie des) en Angleterre, par M. **IVAN LEVINSTEIN** (*J. Soc. Dyers and Colourists*, 1906, p. 129).

L'Angleterre est sur le point de célébrer la découverte de la première couleur d'aniline et d'honorer le fondateur de l'industrie des couleurs du goudron, W. H. Perkin, et il ne semble pas hors de propos de rechercher les raisons de la décadence de cette industrie en Angleterre et de son développement en Allemagne. Un court examen historique permettra peut-être de jeter quelque lumière sur ce sujet si controversé.

Une première période s'étend de 1856, année où Perkin fit sa découverte, jusqu'en 1876, où la loi sur les brevets fut promulguée en Allemagne. C'est pendant cette période que ce dernier pays posa les fondements de sa suprématie dans l'industrie des colorants tirés du goudron de houille. Peu d'années après la découverte de Perkin, MM. Simpson, Maule et Nicholson fondaient une fabrique de matières colorantes, qui fut pendant 14 années la plus importante du monde entier. D'autres fabriques s'élevèrent aussi en Angleterre. MM. Roberts, Dale et Cie commencèrent à travailler avant 1860 et entre 1860 et 1865 furent fondées les usines de MM. Read Holliday and Sons, Dan Dawson, Williams, Thomas and Dower, et Levinstein Ld.

Toutes ces maisons employaient des chimistes habiles, dont quelques-uns éminents. M. Nicholson, lui-même chimiste distingué, était le directeur technique de Simpson, Maule et Nicholson : Hofmann en était le chimiste conseil. Roberts, Dale et Cie employait aussi des chimistes fort distingués : H. Caro, plus tard à la tête de la Badische anilin sodafabrik, Martius, devenu le premier chimiste de la Berliner Actiengesellschaft, Leonhardt, qui, de retour en Allemagne, devint l'associé de Cassella, puis fonda les Farbwerke de Muhlheim, et enfin P. Griess, qui découvrit les diazoïques et fut pratiquement le fondateur de l'importante industrie des colorants azoïques. Le chimiste de Williams, Thomas and Dower était Otto. N. Witt, actuellement professeur à l'Ecole de Charlottenbourg.

Découvertes anglaises. — Pendant cette période, de nombreux et importants brevets furent pris, principalement par des Anglais, des Allemands employés dans des affaires anglaises et des Français, mais aucun d'eux ne fut accordé en Allemagne. Le violet Perkin de 1856 fut suivi de colorants similaires, brevetés en 1859 par Greville Williams, par R. Kay, par Beale et Kirkham et par Price.

En 1860, John Dale et Caro prirent aussi des brevets pour des colorants violets ; Girard et de Laire obtenaient des brevets pour un violet supérieur ; en 1863, Hofmann découvrait le célèbre violet, qui porte son nom. Ces brevets et plusieurs autres furent cédés à Simpson, Maule et Nicholson. En 1866, un brevet fut pris par Poirier et Chapat pour le violet méthyle, encore largement employé.

La première fuchsine fut brevetée en Angleterre par Renard frères, en 1859 ; un Anglais breveta en 1860 un procédé très perfectionné. Le noir d'aniline, si employé encore par les teinturiers et les imprimeurs, fut aussi découvert par un Anglais et breveté en 1863. Roberts, Dale et Cie lancèrent le brun Bismarck en 1866, Thomas et Dower la chrysoïdine. Le brevet pour la fabrication des bleus d'aniline fut pris et exploité par Simpson, Maule et Nicholson : Gilbee brevetait les bleus solubles, tandis que la première maison découvrait les bleus alcalins, de beaucoup les plus beaux bleus alors connus. Mais, dégoûtée de voir ses brevets copiés au fur et à mesure de leur publication, par les Allemands, elle tenta de conserver son procédé secret. Ce fut d'ailleurs en vain, car un professeur allemand détermina la constitution des bleus alcalins, et le marché anglais se vit envahi par le produit étranger. Les fabricants allemands de ces bleus gagnèrent à leur fabrication un demi-million de livres sterling.

Supériorité des Allemands. — Que se passait-il en Allemagne pendant ce temps ? Les lois sur les brevets dans les différents états allemands entraînaient une telle confusion, que pratiquement elles n'existaient pas. Les industriels allemands avaient la bonne fortune d'avoir gratis à leur service les cerveaux du monde entier : cette situation dura jusqu'en 1876. Rien d'étonnant à ce que la concurrence allemande, que ne gênaient ni brevets, ni monopoles, soit arrivée rapidement à vendre à de plus bas prix, que ceux demandés par les concessionnaires de brevets. Mais, malgré l'absence de lois sur les brevets, ces derniers, grâce à leur esprit d'entreprise et à leur intelligence, se faisaient une situation importante dans l'industrie des matières

colorantes. La nécessité des brevets se montra pourtant en 1870, quand l'Allemagne et l'Angleterre trouvèrent à la fois un procédé industriel de fabrication de l'alizarine artificielle. Des brevets furent accordés en Angleterre pour de nombreux procédés de fabrication de l'alizarine, mais aucun d'eux ne fut délivré par l'office des brevets allemands. Les demandes considérables d'alizarine furent un énorme stimulant pour les fabricants allemands. Coalisés et imposant aux consommateurs anglais leurs conditions, ils réalisèrent en quelques années un profit net d'un million de livres sterling avec la vente seule de l'alizarine. Ce gain extraordinaire les mit en mesure d'amortir leurs vieilles usines, d'en édifier de nouvelles sur les principes les plus nouveaux, et d'ouvrir de grands laboratoires, qu'ils remplirent de travailleurs habiles et bien payés et de chimistes de recherches.

R.

COCONS DE SOIE (Récolte des) en France, en 1905.

La récolte des cocons en France pour 1905 a été de 8009398 kil. contre 7825485 kil. pour 1904, d'après le Ministère de l'Agriculture. Cette évaluation diffère peu de celle qui a été donnée en août 1905 par le syndicat des commerçants en soie de Lyon.

Il faut attribuer l'augmentation du poids des cocons sur l'année précédente à la quantité plus grande d'œufs de vers à soie, qui a été en 1905 de 189279 onces, tandis qu'en 1904, elle n'était que de 183443 onces. (L'once vaut de 31 à 34 gr.)

Par contre, le nombre des éleveurs a diminué, et a passé de 125244 en 1904 à 123761. La production moyenne a donc augmenté en 1905. La production moyenne par once d'œufs est presque la même que l'année précédente : en 1905, 42135 kil. et en 1904, 42658 kil.

R.

INDUSTRIE CHIMIQUE (L') de la Suisse en 1904 (*Chem. Ind.*, 1905, p. 741).

La grande industrie témoigne d'une augmentation d'activité, à en juger par l'importation croissante des produits bruts : soude et potasse caustiques, acide nitrique, soude calcinée et soufre. L'importation des cristaux de soude, du carbure de calcium, du salpêtre raffiné, de l'ammoniaque, des acides chlorhydrique et sulfurique est au contraire en légère décroissance. Parmi les produits de la grande industrie, à l'exportation, seul le carbure de calcium montre un accroissement sur l'année précédente.

L'importation de l'aniline a diminué, probablement par suite de la concurrence que les couleurs au soufre font au noir d'aniline. L'exportation des engrais artificiels est faible, en comparaison de l'importation qui est considérable. L'importation de l'alizarine et des autres colorants artificiels a augmenté : l'exportation des couleurs du goudron de houille se partage de la manière suivante :

	Valeur en 1000 fr.	
	1903.	1904.
États-Unis.....	3.920	4.339
Allemagne.....	3.228	3.733
Angleterre.....	2.511	2.724
Italie.....	1.295	1.322
Autriche-Hongrie.	1.052	1.065
France.....	739	709
Russie.....	818	489
Belgique.....	570	573
Japon.....	645	416
Indes anglaises...	1.153	909
Autres pays.....	1.357	1.599
	17.288	17.888 millions.

La loi sur l'extension aux inventions chimiques de la loi suisse des brevets a eu de l'importance pour l'industrie des matières colorantes.

Relativement à la fabrication des laques et des vernis, l'année 1904 n'a été que partiellement satisfaisante, l'augmentation de prix des matières premières n'ayant pas été suivie d'une augmentation correspondante de ceux des produits fabriqués. Il en est de même sur une plus grande échelle pour les allumettes. Les prix des savons ont diminué : l'importation des savons étrangers est sans changement.

R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES.

MINÉRAUX. — **Procédé de fabrication d'hydrosulfites** [*Meister*] (B. F. 360620, 4 déc. 1905-27 avril 1906).

On a trouvé qu'on peut obtenir un produit stable en faisant réagir l'acétone ou l'éthylméthylcétone sur des hydrosulfites d'alcalis en présence d'ammoniaque et en évaporant ensuite le mélange à siccité. Ce produit peut servir directement à la teinture en cuve contrairement à l'hydrosulfite d'alcali qui n'est pas stable.

Pour préparer ce nouveau produit, on procède, par exemple, comme suit :

A 1 litre d'une solution d'hydrosulfite de sodium contenant environ 12 % de $Na^2S^2O^4$ on ajoute 100 cmc. d'acétone et 200 cmc. d'ammoniaque d'environ 25 % et on évapore ensuite le mélange à siccité dans le vide, à une température basse.

Le produit ainsi obtenu est une poudre blanche facilement soluble dans l'eau qui réduit l'acide sulfonique d'indigo déjà à la température ordinaire, étant aussi stable au contact de l'air contrairement à l'hydrosulfite de sodium.

Préparation des aldéhydes-hydrosulfites [*Chem. fabrik. von Heyden*] (B. F. 360306, 11 déc. 1905-19 avril 1906).

Le procédé de la E. P. 5867 du 13 mars 1903 ne permet d'obtenir que des combinaisons doubles du genre : $Na^2S^2O^4$, $2CH^2O$, H^2O, qui, comme on le sait, ont un pouvoir réducteur moitié moindre que la véritable aldéhyde-hydrosulfite : $CH^2\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases}$.

Pour obtenir celle-ci, dans un mélange bien agité de 65 kil. de poudre de zinc et 80 kil. de solution de formaldéhyde à 40 %, on introduit de l'acide sulfureux jusqu'à disparition de la poudre de zinc; pour cela environ 53 kil. de SO^2 sont nécessaires. La réaction s'accomplit d'après l'équation :

$$CH^2O + Zn + SO^2 + H^2O = CH^2\begin{cases}OH\\OSOZn\,(OH)\end{cases}.$$

Le fer peut également être employé au lieu du zinc. Le sel de zinc, difficilement soluble, qui prend naissance, est prêt à être employé directement On peut également le filtrer, le laver et le sécher dans le vide ou, par double décomposition avec un sel alcalin, le transformer en sel alcalin correspondant, comme par exemple au moyen de carbonate de sodium en formaldéhyde-hydrosulfite de sodium, $CH^2\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases}$, lequel est facilement soluble dans l'eau. Si la solution de ce sel, obtenue par addition d'une solution de carbonate de sodium, est séparée par filtration du carbonate de zinc et évaporée dans le vide jusqu'à commencement de cristallisation on obtient par refroidissement un produit cristallin, contenant de l'eau de cristallisation et dont 100 gr. réduisent 160 à 180 gr. d'indigo. Pour la même quantité d'indigo plus de 230 gr. du sel $Na^2S^2C^2H^4O^6 + Aq$ obtenu d'après le brevet anglais ci-dessus sont nécessaires.

Si on évapore dans le vide jusqu'à l'obtention d'une poudre sèche ou d'une masse cristalline de laquelle la partie liquide chaude est séparée par un moyen approprié, avec une essoreuse par exemple, on obtient un sel cristallin dont 100 gr. décolorent 180 à 200 gr. d'indigo. Un produit de ce pouvoir décolorant représente le sel $CH^2\begin{cases}OH\\OSONa\end{cases}$ exempt d'eau de cristallisation.

ORGANIQUES. — **Procédé de préparation synthétique de l'alcool éthylique, les sels mercuriques et les amalgames alcalins** [*M.-J.-A. Jouas, M.-L. Desmonts, L.-P.-I. Deglatigny, L.-A. Dubosc*] (B. F. 360180, 15 fév. 1905-14 avr. 1906).

Ce brevet est relatif à un procédé de préparation synthétique de l'alcool éthylique par le traitement du gaz acétylène au moyen des sels mercuriques neutres qui, en solution, le transforment en aldéhyde éthylique avec régénération constante des sels mercuriques, l'aldéhyde éthylique obtenue étant transformée en alcool correspondant par hydrogénation au moyen des amalgames alcalins et étant à cet effet recueillie soit par dissolution dans l'eau, soit par fixation sur un bisulfite.

Brevet théorique n'indiquant ni rendement ni prix de revient.

Fabrication de l'acide acétique par l'action des sels mercuriques sur l'acétylène avec oxydation subséquente par voie chimique ou voie acétylique [*M.-J.-A. Jouas, M.-L. Desmonts, L.-P.-I. Deglatigny, L.-A. Dusbosc*] (B. F. 360249, 17 fév. 1905-17 avr. 1906).

Au lieu d'hydrogéner on oxyde l'aldéhyde formée.

Procédé de fabrication de dialcoylmalonylurées [*Meister*] (B. F. 360334, 11 déc. 1905-19 avr. 1906).

1 partie de diéthylmalonylthiourée est chauffée pendant quarante-huit heures avec une solution de 4 parties d'acétate de plomb dans 40 parties d'eau. Il se forme bientôt du sulfure de plomb; cependant, pour compléter la transformation, il faut continuer à chauffer pendant un temps considérable. L'excès de plomb est séparé de la solution par l'hydrogène sulfuré ou par de l'acide sulfurique et alors on obtient par cristallisation la nouvelle diéthylmalonylurée ayant les propriétés connues.

Procédé de synthèse d'éthers glycidiques α β substitués et des cétones [*G. Darzens*] (B. F. 360513, 25 fév. 1905-25 avr. 1906).

On condense, en présence d'alcoolate ou d'amidon, une aldéhyde ou une cétone avec un éther d'un α halogéné.

MATIÈRES COLORANTES.

AZOÏQUES. — **Procédé de fabrication d'une matière colorante azoïque appropriée à la préparation de laques** [*Meister*] (B. F. 360665, 4 mars 1905-28 avr. 1906).

23,7 gr. d'acide **2**-amido-**1**-naphtylméthane sulfonique sont dissous avec 5,3 gr. de soude calcinée dans 300 gr. d'eau additionnés de 6,9 gr. de nitrite; on fait couler la solution à la température ordinaire et en remuant dans 300 c.c. d'acide chlorhydrique dilué de 4,3 %.

La combinaison diazoïque ainsi obtenue se sépare en partie sous forme d'une poudre jaune. On fait couler cette combinaison en remuant dans une solution de 18,8 gr. d'acide **2.3**- oxynaphtoïque et de 20 gr. de soude calcinée dans 300 gr. d'eau. Au bout de 3-4 heures la matière colorante est filtrée. A l'état sec elle est sous forme d'une masse d'un lustre de bronze verdâtre qui, moulue, représente une poudre brun rouge, soluble dans l'eau en rouge bleuâtre. Par réduction avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique la matière colorante se décompose en acide amino-oxinaphtoïque **1.2.3**. Les laques obtenues avec cette matière colorante azoïque, surtout celles de baryte et de baryte-alumine se distinguent par leur nuance rouge bleu et par leur solidité.

Procédé de préparation de laques rouges [*Meister*] (B. F. 360824, 13 mars 1905-4 mai 1906).

Les couleurs azoïques dérivées du **1**-naphtol **4.-8**. disulfo sont solides à la lumière, alors que, généralement, les colorants dérivés des naphtol-sulfonés ne le sont pas.

Les nuances des nouvelles laques varient entre rouge jaune et bordeaux suivant la nature de la combinaison diazoïque du colorant; ainsi, par exemple, la matière colorante obtenue de l'aniline donne des laques rouge jaune, celle de la parachloroaniline, des laques rouges neutres, de l'acide anthranilique, de l'anisidine et de l'ortho-nitraniline des laques rouge bleu à bordeaux.

Les méthodes pour préparer ces laques sont les usuelles mais on peut les varier pour les rendre aptes aux propriétés des matières colorantes employées.

Ex. : 5 parties de sulfate d'alumine sont dissoutes dans 50 parties d'eau, additionnées d'abord en remuant de 2, 5 parties de carbonate de soude dans 25 parties d'eau et ensuite d'une solution de 2 parties du colorant obtenu de l'aniline diazotée et de l'acide alpha-naphtoldisulfonique **1. 4. 8** dans 100 parties d'eau; on précipite la matière colorante et le substratum en y faisant couler ensuite une solution de 6 parties de chlorure de baryum dans 60 parties d'eau. Les solutions sont employées à froid. La laque est filtrée et traitée ensuite comme d'habitude. Elle représente une poudre rouge jaune.

INDIGO. — **Procédé de fabrication d'une matière colorante formant cuve** [*Meister*] (B. F. 360292, 9 déc. 1905-18 avr. 1906).

31,6 kil. de dianthranilate de sodium sont dissous dans l'eau et additionnés de 25 kil. de chloroacétate

de sodium. La solution est chauffée au réfrigérant ascendant jusqu'à ce que la quantité du produit brun jaunâtre qui se sépare n'augmente plus. On filtre et on lave avec de l'eau. Au résidu on ajoute du carbonate de soude pour obtenir une solution neutre du sel de sodium de glycine : on évapore alors jusqu'à siccité.

La fabrication de la matière colorante a lieu, par exemple, comme suit :

20 kil. dudit sel de sodium de glycine sont introduits dans un mélange de 20 kil. de soude caustique et de 20 kil. de potasse caustique chauffé à environ 250° C. On continue à chauffer pendant peu de temps de 270 à 280° C. La fonte refroidie est dissoute dans l'eau et la matière colorante peut être séparée par oxydation, par exemple, en introduisant de l'air. Elle se sépare alors sous forme de flocons verts. La matière colorante est insoluble dans l'eau et dans les dissolvants usuels. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en vert. On peut la réduire à une cuve avec laquelle on obtient des teintures vertes fort solides.

Production de sels alcalins de l'indigo blanc secs et stables [*Badische*] (B. F. 360447, 9 déc. 1905-21 avr. 1906).

L'indigo blanc en solution ou en pâte a l'inconvénient de s'altérer à l'air, d'où les précautions particulières pour sa manutention et son emballage. Au contraire, sur sel alcalin, il est parfaitement stable.

Ex. : On réduit 500 kil. d'indigo pur en poudre B. A. S. F. à l'aide de 250 kil. de fer en poudre, 120 kil. de soude caustique et 640 litres d'eau, on essore les boues ferrugineuses et on évapore la liqueur dans le vide jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau. Après refroidissement, on a un produit cassant, de couleur rouge, transparent en couches minces. Il contient 75 % d'indigo pur, c'est-à-dire d'indigo blanc, et se dissout aisément et complètement dans l'eau. Pour obtenir un produit à 60 %, on mélangera 100 kil. du produit brut avec 25 kil. de chaux vive.

Procédé pour obtenir des préparations d'indigo blanc appropriés aux cuves et surtout aux cuves à fermentation [*Meister*] (B. F. 360668, 6 mars 1905-28 avr. 1906).

Pour faciliter l'emploi de l'indigo blanc dans les cuves à fermentation, on l'entoure d'un corps organique épais, soluble dans l'eau : glucose, mélasse, dextrine, glycérine, etc.).

Ex. I : 1000 parties d'indigo-blanc (dont 75 % sec) obtenu hydrauliquement (environ 200 atmosphères) ou d'une autre manière, sont mélangées dans le pétrisseur avec, par exemple, 400 parties de mélasse épaisse, ou de mélasse déshydratée davantage ou de sirop ou de sucre inverti, etc.

Ex. II : Le procédé est le même que dans l'exemple I, seulement l'indigo blanc est remplacé par la pâte d'indigo blanc et la mélasse par la glucose par exemple. On mélange bien ces deux substances et les évapore ensuite dans un vase clos à une consistance sirupeuse ou on les évapore davantage, si l'on désire une pâte ou un produit solide.

Procédé de fabrication de matières colorantes d'indigo chloré [*Meister*] (B. F. 360477, 24 fév. 1905-23 avr. 1906).

Ex. I : 350 parties d'indigo blanc, contenant de préférence un peu d'hydrosulfite NF, sont remuées dans 2.000 parties de tétrachlorure de carbone ou d'autre dissolvant liquide indifférent, comme par exemple le sulfure de carbone, etc., en ajoutant ensuite 675 parties de chlorure de sulfuryle en remuant. On laisse reposer le tout à la température ordinaire en remuant de temps en temps jusqu'à ce que tout chlorure de sulfuryle ait disparu. Le produit de chloruration est séparé en filtrant et en distillant le dissolvant. Si l'on désire un produit moins chloré, on emploie moins de chlorure de sulfuryle. Le dissolvant indifférent peut être remplacé par de la vapeur de chlorure de sulfuryle, qu'on applique directement à l'indigo blanc ou à l'indigo ou à l'un des deux additionné d'un dissolvant solide, comme le sulfate de soude, le sulfate ferreux, etc. On n'a pas absolument besoin de catalysateurs, comme l'iode, pour l'action du chlorure de sulfuryle, mais on peut les employer.

COLORANTS SULFURÉS. — **Procédé de fabrication de matières colorantes sulfurées variant entre le jaune et le jaune orange** [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 360780, 10 mars 1905-3 mai 1906).

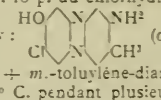
Fusion avec du soufre, au-dessus de 200° C., de diformyl-*m*. toluylène, diamine et de *p*.phénylène diamine.

Cette dernière seule donne un noir vert (B. F. 236405).

I. On fait fondre un mélange de 40 parties de soufre, 6. 4 parties de *p*-phénylènediamine et 9 parties de diformyl-*m*-toluylènediamine ; on chauffe ensuite la masse graduellement à 250°. On maintient cette température jusqu'à ce que le dégagement de sulfure d'hydrogène cesse entièrement. Le produit de la réaction étant refroidi, on le pulvérise soigneusement et on obtient alors une poudre rouge brunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais se dissolvant dans la soude caustique ou dans une solution aqueuse de sulfure de sodium en prenant une coloration jaune. Le colorant ainsi obtenu teint le coton non mordancé en jaune orange.

Procédé de fabrication de matières colorantes sulfurées rouges à violettes [*Meister*] (B. F. 360437, 23 févr. 1905 21 avr. 1906).

Avec les azines halogénées, on obtient plus facilement des couleurs soufrées rouges qu'avec les azines non halogénées.

Ex. I : 10 p. du chlorhydrate de l'azine dichloro-hydroxy :  (o.-o.-dychloro-*p*.-amino-phénol + *m*.-toluylène-diamine, sont chauffés à 110-140° C. pendant plusieurs heures en remuant avec 40 parties de sulfure de sodium cristallisé. On peut procéder aussi en chauffant sous pression avec du Na^2S ou Na HS. Le produit intermédiaire formé ainsi et contenant du soufre, mais pas de chlore est isolé en le diluant avec de l'eau et en le précipitant par de l'acide acétique. C'est une poudre rouge brun, insoluble dans l'eau, dans les acides dilués et dans l'alcool, peu soluble dans l'acide sulfurique concentré en rouge d'un violet brun, ne tirant que peu sur coton en bain de sulfure de sodium, étant transformé en matière colorante soufrée véritable par traitement avec du soufre et des sulfures alcalins, c'est-à-dire en ajoutant du soufre à ladite fusion de sulfure de sodium. L'opération est faite comme suit :

A la fusion de 10 parties de chlorhydrate de l'oxazine dichlorée et de 40 parties de sulfure de sodium, on ajoute peu à peu à environ 110° C., en remuant, 20 parties de soufre, tout en continuant à remuer jusqu'à ce que la formation du colorant soit achevée. Cette sulfuration peut avoir lieu à une température encore plus basse ou plus élevée.

Par exemple, 10 parties de chlorhydrate sont chauffés à 100-110° C. en remuant avec 50 parties de sulfure de sodium cristallisé et 25 parties de soufre. La fusion teint directement en rouge bordeaux solide, les teintes devenant plus rouges par le bioxyde d'hydrogène. La matière colorante peut être isolée de la manière usuelle des matières colorantes soufrées en la précipitant par des acides, la remuant avec de l'air, ou avec de l'air et de la soude caustique ou du bichromate. C'est une poudre brun rouge, insoluble dans les acides dilués et dans l'acide acétique ; dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout en violet. Sa solution, dans du sulfure de sodium, est d'un rouge violet brun, même à froid, et à chaud d'une couleur rouge brun. On peut obtenir des matières colorantes semblables en chauffant avec du polysulfure alcoolique avec ou sans pression.

Procédé pour la production de laques solides au moyen des colorants sulfines [*Cassella*] (B. F. 360825, 13 mars 1905-4 mai 1906).

Les colorants sulfines combinés aux sulfites se laissent précipiter par les sels métalliques en formant des laques extrêmement solides à l'eau, aux alcalis, à la lumière.

1° 10 kil. d'indone immédiat R R pâte à 25 p. °/₀ (il est préférable d'employer les colorants en pâte car ils se combinent plus facilement à la combinaison sulfitique sous cette forme) sont dissous avec 5 kil. de sulfite de sodium neutre et 500 litres d'eau bouillante. On ajoute alors 100 kil. de sulfate de baryte ou de tout autre véhicule et 6 kil. de carbonate de soude (calc.). On précipite ensuite en ajoutant une solution de 20 kil. de chlorure de baryum.

2° 10 kil. de bleu pur immédiat en pâte sont dissous avec 10 kil. de sulfite de sodium et 500 litres d'eau bouillante, puis mélangés avec 500 kil. d'une pâte à 10 p. °/₀ d'hydrate d'alumine. On précipite avec une solution de 20 kil. de chlorure de baryum dans 100 litres d'eau.

ENCRES. — **Matières colorantes pour encre d'imprimerie et son mode de fabrication** [*Fireman*] (add. 5570, du 12 déc. 1905-11 mai 1906 au B. F. 357912).

Obtention d'oxyde ferro-ferriques dans lesquels la proportion du ferreux au ferrique varie de 1 à 0.5 à 1 : 2. On opère ainsi :

Dans le procédé décrit au brevet principal pour obtenir le produit final, on pouvait suivre l'une ou l'autre de deux méthodes, c'est-à-dire : *a*) oxyder l'oxyde ferreux précipité jusqu'à un degré juste suffisant pour donner le produit final en raison de l'oxydation, ultérieure, inévitable dans le séchage subséquent, lorsqu'on ne l'effectue pas à l'abri de l'air ou, *b*) oxyder l'oxyde ferreux précipité jusqu'au point où l'oxyde ferrique se trouve dans le rapport indiqué par la formule FeO, Fe^2O^3, puis sécher ce précipité oxydé, à l'abri de l'air.

Au lieu de procéder suivant l'une ou l'autre de ces façons de faire, qui donnent toutes deux un produit final dans lequel le rapport de l'oxyde ferreux à l'oxyde ferrique est de 1 : 2, ou est inférieur à cela, on interrompt ici l'oxydation de l'oxyde ferreux avant que le rapport 1 : 2 soit atteint et on ne pousse pas l'oxydation davantage dans le séchage subséquent, qui se fait alors à l'abri de l'air. Le produit résultant est l'oxyde ferro-ferrique sous-magnétique, précipité, noir, sec, en question.

En ce qui concerne plus spécialement le mode opératoire, adopté par l'obtention de ce produit, on dissout d'abord un sel ferreux dans l'eau, dans une grande cuve disposée à cet effet. On précipite l'oxyde ferreux de cette solution par l'adjonction de carbonate de soude, légèrement en excès, ou par l'adjonction de soude caustique, ou de quelqu'autre hydroxyde soluble. En même temps que se fait l'adjonction de l'agent précipitant, on injecte de l'air dans la solution et on chauffe, de préférence par introduction de vapeur vive. On injecte l'air au fond de la cuve en le faisant sortir par un nombre considérable de petits trous du tuyau qui l'amène. On maintient la température entre 85° et 95° C. Dans ces conditions le précipité s'oxyde uniformément et on arrête l'oxydation au point de formation de l'oxyde ferro-ferrique sous-magnétique, c'est-à-dire à un point où le rapport de l'oxyde ferreux à l'oxyde ferrique est plus grand que le rapport de l'oxyde ferreux à l'oxyde ferrique dans la formule FeO, Fe^2O^3. Ce point est facile à déterminer par l'analyse d'un échantillon prélevé à la cuve. Le liquide, avec le précipité en suspension, est alors amené à la température d'ébullition, puis on le filtre au filtre-presse, on le lave et on le sèche.

Le séchage s'effectue dans le vide, ou autrement, à l'abri de l'air. De toutes les façons de procéder à ce séchage à l'abri de l'air la suivante est la meilleure : Dans une boîte oblongue, ouverte à un bout seulement, on dispose des rangées de tuyaux de vapeur courant dans toute sa longueur et s'ajustant étroitement dans l'extrémité close. Ces tuyaux, outre qu'ils conduisent la vapeur, servent aussi de rayons sur lesquels on pose les plateaux où est placé le précipité. Une fois la charge introduite, on ferme hermétiquement, par un couvercle *ad hoc*, l'extrémité ouverte de la boîte, et on fait circuler dans les tuyaux de la vapeur surchauffée. La vapeur d'eau s'échappe, par plusieurs clapets de retenue, dans l'atmosphère et, la température étant maintenue dans le séchoir à un point très supérieur à 100° C., la matière colorante se sèche rapidement. Lorsque la vapeur d'eau a presque cessé de se dégager par les clapets, on les ferme et on refroidit rapidement le récipient en faisant passer un courant d'eau froide par les tuyaux de vapeur.

BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION ET APPRÊTS.

FIBRES TEXTILES, SOIE ARTIFICIELLE. — **Ininflammabilité et imperméabilité de la soie artificielle** [*P. Germain*] (B. F. 360396, du 22 fév. 1905-20 avr. 1906).

Le fil élémentaire, avant torsion, est trempé dans une solution de phosphate ou bicarbonate d'ammoniaque et ensuite dans une solution de celluloïd et de nitro-cellulose.

Le fils de soie artificielle soumis au traitement se dessèche rapidement à l'air ambiant maintenu à une certaine température.

On l'embobine et on lui fait subir la torsion après l'avoir fait passer successivement dans les deux bains.

La caractéristique de ce procédé est d'emprisonner, pour ainsi dire, un sel soluble capable de ralentir ou de supprimer toute combustion sous une pellicule imperméable de celluloïd et de nitro-cellulose combinés. Cette pellicule est également rendue ininflammable par son contact avec ce sel au moment où elle est encore pâteuse.

On peut aussi se servir d'une dissolution de cellulose nitrée ou de pyroxyline à laquelle on ajoute du camphre ou de la naphtaline en proportions convenables.

En même temps que la soie artificielle est imperméabilisée et rendue ininflammable, elle prend le soyeux au toucher, ce qui la rapproche de la soie naturelle comme propriétés essentielles.

Procédé de fabrication de soie et textiles artificiels [*H.-E.-A. Vittenet*] (Add. 5491 du 3 fév. 1905-24 av. 1906, du B. F. 350383).

D'après le brevet principal la soie est obtenue avec un mélange parfaitement homogène de :

Une partie, en poids, de fulmicoton ;

Trois parties, en poids, d'acétone.

Il convient de choisir une acétone qui est industriellement aussi purifiée que possible (densité à 15° de température, prise au picnomètre, 0,798 ; point d'ébullition : 56-58°).

Conditions nécessaires au filage. — L'opération du filage nécessite des conditions expérimentales déterminées dont l'une des plus nécessaires est l'état hygrométrique de l'air ambiant, qui doit être assez élevé. Or, cette condition essentielle détermine la formation d'un fil opaque, et, malgré les manipulations usuelles ultérieures (dénitration par le sulfhydrate d'ammoniaque ou autres, blanchiment, etc.), on ne réussit pas à lui donner tout le brillant qui lui est nécessaire.

Il est maintenant démontré que cette opacité est la conséquence de la présence simultanée du fulmicoton, de l'acétone et de l'eau.

Pour déshydrater le fil opaque et lui donner le brillant voulu, on fait agir le gaz sulfureux. La raison de son emploi est qu'il offre l'avantage, tout en donnant au fil du brillant, de la solidité et de la souplesse, de pouvoir facilement servir à la récupération de l'acétone, à l'état de combinaison acétone bisulfitique. A cet effet, on file le collodion acétonique dans un courant réglé de gaz sulfureux et on reçoit, au moyen d'une aspiration réglée, le mélange gazeux dans l'eau sodique.

Il suffit, pour régénérer l'acétone, de chauffer cette combinaison en présence d'un excès de soude et de rectifier convenablement l'acétone aqueuse ainsi obtenue.

Perfectionnement à la fabrication de la soie artificielle [*P. Germain*] (B. F. 360395, 22 fév. 1905-20 avr. 1906).

On se sert de cellulose purifiée que l'on nitre.

On fait dissoudre celle-ci dans de l'huile d'acétone incolore ou décolorée, en même temps que des déchets de celluloïd incolore ou de la naphtaline et facultativement des produits colorants. Dans la dissolution obtenue, on y malaxe du sulfate de baryte en poudre impalpable.

La pâte homogène ainsi obtenue est ensuite soumise au filage à l'aide d'un matériel convenable.

Le fil de soie artificielle obtenu est amené directement dans une solution d'acide sulfurique.

En y séjournant un temps convenable, l'huile d'acétone est absorbée par l'acide et le fil durcit instantanément.

On peut ainsi récupérer le solvant un grand nombre de fois par distillation.

On peut aussi soumettre les fils de soie artificielle obtenue et suffisamment solidifiée dans l'acide à l'action de l'évaporation par la chaleur ou le vide dans un milieu confiné permettant de recueillir l'huile d'acétone condensée.

Par l'introduction de l'acide sulfurique et d'un sel insoluble tel que celui désigné ci-dessus, il est inutile de dénitrer la soie artificielle. L'excès d'acide est neutralisé dans une solution de baryte.

Cette soie est susceptible de se redissoudre un grand nombre de fois lorsqu'elle a été mise hors d'usage à l'état de tissu ou sous une forme quelconque.

Dans le cas de l'utilisation, pour ainsi dire, indéfinie de ladite soie soluble dans le solvant employé, il y a lieu de tenir compte des teintes qu'elle pourra recevoir successivement et qui ne pourront être que de plus en plus foncées.

Le blanc, par exemple, sera réservé à la soie artificielle n'ayant pas encore servi.

On pourra également ne se servir que de couleurs insolubles dans le solvant employé.

Les principaux avantages que présente cette soie artificielle sont les suivants: elle se rapproche beaucoup de la soie véritable par sa grande résistance dans l'eau et à l'humidité, par son soyeux au toucher et son brillant, par sa combustion lente, avec grésillement et odeur caractéristique.

Elle peut se tisser et servir à la confection des vêtements et même des objets imperméables. Le prix de revient en est relativement minime.

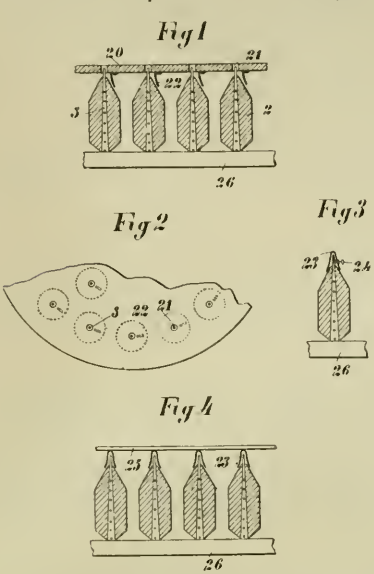
TEINTURE. — **Dispositif pour la teinture des fils sur bobines et canettes** [*H. L'huillier*] (add. 5488 du 22 nov. 1905-24 avr. 1906 au B. F. 350981).

Pour empêcher les bobines de se soulever pendant la circulation du bain, on emploie un dispositif (fig. 1 et 2) dans lequel les broches perforées 3 portant les bobines 2 sont surmontées d'un plateau 20 munis de trous 21 dans lesquels s'engagent les têtes des broches.

A côté de chaque trou une lame 22 est fixée au plateau par son bord recourbé et le bord inférieur de chaque lame porte contre le dessus d'une bobine 2. Les lames telles que 22 possédant une certaine flexibilité prennent automatiquement leur point de contact sur le haut des bobines malgré les légères différences qui peuvent exister dans la forme de leur combinaison. Le soulèvement des bobines est ainsi rendu impossible et cela sans intercepter en aucun point la circulation du bain de teinture. Ce moyen de fixation convient particulièrement lorsque les bobines sont disposées dans une cuve circulaire où il n'est pas possible de les placer en rangées rectilignes et, par conséquent, de les maintenir au moyen de lames rectilignes.

S'il est désirable de fixer individuellement chaque bobine, on pourra employer le dispositif indiqué fig. 3. Un petit chapeau conique 23 est placé au-dessus de chaque broche de manière à ce que ses bords fassent contact sur la tête de la bobine et il est fixé sur la broche au moyen d'une vis 24. Au lieu d'un chapeau conique on pourrait employer une bague remplissant le même but.

Comme indiqué sur la fig. 4, les chapeaux 23 peuvent être fixés par leurs sommets, soit à une barre 25 ou à un plateau et de cette façon ils



Dispositif pour maintenir les bobines.

Fig. 1, élévation partielle ; fig. 2, plan ; fig. 3, fixation d'une bobine ; fig. 4, autres dispositions.

pourront être appliqués à la fois, soit dans le cas d'une barre sur toutes les bobines d'une même rangée ou dans le cas d'un plateau sur toutes les bobines de la cuve.

Procédé et appareil pour décreuser, blanchir et teindre la soie [*Schmid frères*] (add. 5490 3 fév. 1905-24 av. 1906, au B. F. 345173).

Le décreusage, le blanchiment et la teinture suivant le procédé décrit au brevet principal, à savoir par traitement de la soie par des bulles de liquide savonneux, se feront avec avantage en une seule opération, au lieu de recourir à des traitements répétés.

De plus, au lieu de teindre la soie après décreusage, on peut la teindre directement, à l'état écru, en la traitant par des bulles d'un liquide tinctorial savonneux, additionné ou non d'une charge quelconque.

Enfin, si dans l'appareil de la fig. 1 du brevet principal, on traite la soie seulement en deux rangées horizontales d'écheveaux, superposées, on munit l'appareil de dispositifs convenables permettant :

a) De retirer de l'appareil la rangée inférieure d'écheveaux, sans déranger la rangée supérieure ;

b) De faire descendre ensuite cette dernière pour lui faire prendre l'emplacement devenu libre par la sortie de la rangée inférieure d'écheveaux.

De sorte que le chargement des écheveaux pourra toujours se faire à la partie supérieure de l'appareil et que les écheveaux traités par les bulles de liquide savonneux seront toujours retirés de l'appareil près de sa partie inférieure.

Il s'en suit que tous les écheveaux seront traités de la même manière, si l'on a soin de les laisser toujours également longtemps sur l'un et l'autre étage.

Chaque fois qu'on aura retiré de l'appareil la rangée d'écheveaux inférieure, on remettra de nouveau dans l'appareil la quantité de liquide savonneux nécessaire pour le traitement d'une rangée horizontale d'écheveaux.

Lorsqu'on retirera de l'appareil la rangée inférieure d'écheveaux, il faudra la couvrir pour la transporter au bain de lavage, dans le but de ménager, pendant ce transport, le grès solubilisé.

Lorsqu'on travaillera avec trois rangées superposées, on pourra naturellement faire passer aussi la rangée supérieure d'écheveaux successivement aux deux étages inférieurs.

Il va de soi qu'au commencement de l'opération, la soie à traiter par ce procédé est mise à l'état sec dans l'appareil.

BLANCHIMENT. — **Procédé de blanchiment des matières et pâtes destinées à la fabrication des papiers, cartes et cartons** [*A. Gagedois*] (B. F. 360158, 7 déc. 1905-14 avr. 1906).

Pour réaliser un blanc éclatant et pur jusqu'ici réputé impossible avec les pâtes de bois, de paille, chanvre, jute, phormium, etc. :

On lessive une ou plusieurs fois ces pâtes et matières à la chaux ou à la soude par les moyens ordinaires.

On termine chaque lessivage ou seulement le lessivage final par un lavage complet à l'eau fraîche et pure, de manière à obtenir une pâte neutre absolument exempte de toute trace de réactif. Dans le cas de pâtes de bois ou de paille, on fait suivre ce ou ces lessivages d'un ou de plusieurs chlorages suivis de lavages nécessaires pour enlever toute trace de réactif et obtenir une pâte neutre.

On procède alors au blanchiment en brassant pendant quatre ou six heures les matières et pâtes lessivées ou lessivées et chlorées, dans un bain obtenu comme suit :

Dans la quantité d'eau froide et pure nécessaire pour mouiller les matières et pâtes, on fait dissoudre un demi à trois kilogrammes de peroxyde alcalin par 100 kilogrammes de cette pâte suivant la nature et la qualité de celle-ci et suivant son état de préparation au blanchiment. On ajoute à cette solution de 10 à 30 kilogrammes de silicates alcalins neutres à 35° Baumé par 100 kilogrammes de matières.

Le silicate a pour but d'augmenter la densité du bain et de former, autour des molécules ou fibres de la pâte, une couche protectrice qui les préservera contre l'oxydation trop brusque due au dégagement de l'oxygène naissant du peroxyde.

Pendant le brassage incessant, on élève la température progressivement jusqu'à 80° C. environ. Cette élévation de température est seule à produire la décomposition du peroxyde le bain ne renfermant aucun réactif, de sorte qu'on règle ainsi l'oxydation de proche en proche dans toute la masse, sans altérer la résistance des molécules ou fibres de la matière, qui sont enrobées de silicates alcalins.

On procède ensuite à un lavage à l'eau froide et pure.

On termine par un savonnage qui facilite l'expulsion des parties ligneuses grossières et impures qui se séparent plus facilement des fibres dans le milieu

gras qu'il produit et qui donne à la pâte de bois ou fibreuse une douceur et une souplesse incomparables. Ce savonnage peut être exécuté dans une cuve ou pile munie d'agitateurs.

Ce savonnage peut se faire dans un bain de sulforicinate de soude ou dans une solution de 1 à 2 kilogrammes de soude caustique et 2 à 3 kilogrammes de savon ordinaire par 100 kilogrammes de pâte blanche.

Cette pâte est brassée à la température de 40 à 50° C. environ dans ce bain savonneux pendant une heure environ, puis on la laisse égoutter et on procède au dernier chlorage sans la laver. On enlève les dernières traces de chlore en lavant la pâte dans un bain contenant 2 à 3 kilogrammes d'hyposulfite de soude par mètre cube d'eau.

Si les matières sont des déchets de tissus teints on obtient une pâte d'un très beau blanc en trempant pendant 10 à 12 heures ces déchets, préalablement à tout lessivage et autres traitements, dans une solution d'acide azotique à 2° Baumé à une température de 15 à 20° C., ladite solution renfermant de 15 à 20 °/₀ dudit acide. Après un lavage à l'eau froide et pure, on procède à deux lessivages successifs à la soude caustique, puis à un lavage à l'eau froide et pure suivi d'un chlorage dans un bain marquant de 2 à 4° chlorométriques. Après avoir enlevé toute trace de réactifs par un lavage à l'eau pure ou légèrement additionnée d'hyposulfite de soude, on procède au blanchiment et aux autres opérations subséquentes précitées.

MORDANÇAGE. — **Substance pour le tannage des peaux et le mordançage des tissus** [*O.-H. Nowar*; *E. N. Eaton*; *J.-M. Mc. Vean.*] B. F. 360854, 21 déc. 1905-5 mai 1906).

Les auteurs se servent d'acides organiques obtenus par la fermentation du lait aigri.

Le caséum ou caillé du lait écrémé ou du lait battu, qui se précipite complètement dans les douze heures à la température de 49 à 53° C., est séparé d'une façon quelconque du restant du liquide acide, par exemple au moyen d'un des précipitants connus. La précipitation peut être accélérée en ajoutant au lait, sous constante agitation, du liquide obtenu antérieurement et débarrassé de la caséine, et il suffit de 2 à 3-4 parties de ce liquide pour 100 parties de lait en volume. L'emploi habituel d'acides minéraux ou de présure pour favoriser la précipitation est supprimé, car il rendrait plus difficile, sinon impossible, l'obtention de l'acide organique pur.

Le liquide acide est mis ensuite dans des cuves de fermentation, et il est utile pour la production de chaque jour d'employer un récipient spécial. Par la fermentation qui se produit, environ 1,5 °/₀ de sucre de lait, présent dans le liquide à côté de l'acide citrique qui est le constituant principal, se transforment en acides. Une fermentation plus rapide et plus complète est obtenue, lors de la mise en marche de nouvelles cuves, en mélangeant de la pâte de farine de seigle aigrie, qui agit à la manière de la levure, et il suffit de 132 grammes de cette pâte pour une cuve de 10,000 litres. Le bois de la cuve absorbe déjà lors du premier emploi suffisamment de ferment pour rendre ultérieurement l'addition de nouveau ferment inutile.

La fermentation du liquide élève, le troisième jour, la température de 35° à 38° C., et le sucre de lait dégage de l'acide carbonique en se transformant en acide. La fermentation et l'oxydation s'accélèrent jusqu'au septième jour, la température s'élevant plus faiblement, après quoi la fermentation diminue rapidement et cesse finalement. Pendant la fermentation, la teneur en acide du liquide s'élève à 3,5-4 °/₀, et le liquide peut être employé dans le tannage en place des acides minéraux.

Il peut ainsi servir avec avantage au mordançage des tissus.

REVUE COMMERCIALE

LE COMMERCE DU QUEBRACHO AU PARAGUAY EN 1904

Il a été exporté pour 108 252 fr. 50 de quebracho en billes et pour 2 385 880 fr. d'extrait de quebracho. Cette exportation va toujours progressant, comme l'indiquent les chiffres suivants :

1900	Fr.	126.400
1901		469.470
1902		1.100.800
1903		1.403 140
1904		2.385.880

Une Société de capitalistes argentins s'organise pour achever au Paraguay de vastes étendues de forêts en vue de l'exploitation du bois de quebracho.

* *

IMPORTATION DE LA RÉPUBLIQUE ARGENTINE EN 1904

Toile de coton, teinte et imprimée.

De provenance	anglaise....	7.621.668	piastres cr.
—	allemande..	1 405.591	—
—	belge.....	440.721	—
—	espagnole..	121.736	—
—	États-Unis.	40 263	—
—	française...	521.598	—
—	italienne...	4.792.542	—

* *

PROPOSITION DES TARIFS SOUMIS A L'HOMOLOGATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS DU 14 AU 27 MAI

Anthracène. — Accorder à l'anthracène, sans conditions d'emballage, par wagon de 5 000 kil., la même tarification qu'à l'anthracène en bidons, fûts ou sacs, par expédition d'au moins 50 kil. (tarif P. V. 15).

Extraits tinctoriaux. — Remplacer dans le tarif P. V. la désignation suivante : « Extraits tinctoriaux végétaux non dénommés : Autres, secs, en caisses (à l'exception de la garancine en poudre et du tournesol) » par celle-ci :

« *Extraits tinctoriaux végétaux non dénommés : Autres, secs, emballés (à l'exception de la garancine en poudre et du tournesol)* ».

Le Directeur-Gérant : L. LEFÈVRE.

Imprimé à Corbeil par Éd. CRÉTÉ, sur papier fabriqué spécialement pour la *Revue*.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 117. — Tome X — 1er Septembre 1906

RÉSERVES SOUS NOIR D'ANILINE AVEC SULFURE DE SODIUM-FORMALDÉHYDE

Par M. E. TREPKA.

Dans un travail intéressant, qui a paru dans le numéro de juin de cette Revue, MM. Caberti, Roggieri et Barzaghi décrivent les réserves sous noir d'aniline, avec hyraldite et résorcine. Ayant moi-même travaillé dans le but d'éliminer (ou diminuer la quantité) le blanc de zinc des réserves sous noir, je vais exposer les résultats auxquels je suis arrivé, sans leur attribuer du reste une valeur pratique.

Comme on le sait, quelques sulfures de métaux possèdent la propriété de fixer assez solidement les matières colorantes basiques (1). Spécialement le sulfure de zinc, comme l'a montré M. Balanche, agit le plus fortement. Sur tissu préparé avec ZnS (imprégnation avec solution du $ZnSO_4$, séchage et passage en solution du Na_2S), on peut imprimer des colorants basiques, qui résistent alors même au savonnage prolongé. La fastidieuse préparation fut probablement la cause que cette méthode de fixation n'entra jamais en pratique : il en serait peut-être autrement, si on pouvait éviter la préparation, en précipitant le sulfure de zinc sur le tissu simultanément avec les colorants. M. H. Schmid montra (2) que les sels de cadmium, cuivre et plomb vaporisés avec hyposulfite de soude précipitent sur les fibres les sulfures correspondants ; les sels de zinc ne partagent pas cette propriété, et les couleurs qui renferment sulfate ou acétate de zinc et hyposulfite précipitent seulement des quantités minuscules de ZnS.

Or, dans les temps récents, on découvrit une substance, qui, imprimée et vaporisée avec des sels solubles de zinc, forme le ZnS : cette substance est le produit de condensation du sulfure sodique et de l'aldéhyde formique (1), qui pendant le vaporisage se scinde facilement en ses composants ; le Na_2S libre agit sur le sel de zinc et produit le ZnS.

Pour les réserves sous noir, on prépare ce produit de la manière suivante. On dissout 1.000 grammes de sulfure de sodium dans 4.000 centimètres cubes d'eau à 40° C. et on y ajoute 2.000 grammes de formaldéhyde à 40 p. 100 ; on laisse le tout 24 heures et on obtient à la fin une pâte peu épaisse, que, sans la filtrer, ni laver, on tamise pour avoir une masse homogène ; c'est dans cet état qu'on l'emploie pour les couleurs.

Voici les recettes des réserves, qu'on imprime sur le tissu préparé comme d'ordinaire (sel d'aniline, chlorate de soude, ferrocyanure).

	ROUGE	ROSE	JAUNE	OLIVE	BLEU FONCÉ	BLEU CLAIR
	—	—	—	—	—	—
Epaississant S	400	400	400	400	400	400
Sulfate de zinc crist	100	100	100	100	100	100
Rhodamine 6 S	12	10	»	»	»	»
Thio flavine	12	»	»	»	»	»
Safranine	12	»	»	»	»	»
Auramine	»	»	30	35	»	»
Bleu méthylène	»	»	»	5	30	10
Eau	104	240	100	100	220	240
Alcool méthylique	100	»	70	80	»	»
Pâte sulfure-form	200	200	200	200	200	200
Acétate de soude	»	»	50	30	»	»
Acétate de magnésie 24°	60	50	50	50	50	50
	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

(1) Balanche, *Bull. Rouen*, 1878, p. 577 ; Lussy, *Bull. Mulh.*, 1883, p. 74 ; H. Schmid, *Bull. Rouen*, 1883, p. 291.
(2) *Loc. cit.*

(1) Breveté par Maison L. Cassella, D. R. P. 164506, le 25 mars 1904.

Épaississant S.

Dextrine	320
Amidon	500
Eau	100
Sulfite de potassium à 40°	480
Glycérine	100
Huile d'olive	100
	1.600

A l'épaississant, on ajoute le sulfate de zinc et la solution des matières colorantes dans l'eau chaude et avec alcool méthylique ; refroidir et ajouter le reste des substances. Tamiser sur tamis de soie, imprimer, vaporiser 4 à 5 minutes au M. P., chromer, laver, savonner.

Les couleurs obtenues ne sont pas moins solides au lavage que celles avec blanc de zinc et albumine ; elles sont seulement un peu moins brillantes, mais ne contenant pas de substances insolubles, elles s'impriment beaucoup mieux.

Évidemment on peut aussi imprimer les couleurs décrites sur le tissu blanc ; on en supprime alors le sulfite de potassium et l'acétate de soude. Cependant, les nuances obtenues sur le tissu non préparé ne supportent pas la comparaison avec des couleurs au tannin, également à l'égard d'intensité, comme à l'égard de la solidité au lavage et à la lumière.

E. Trepka.

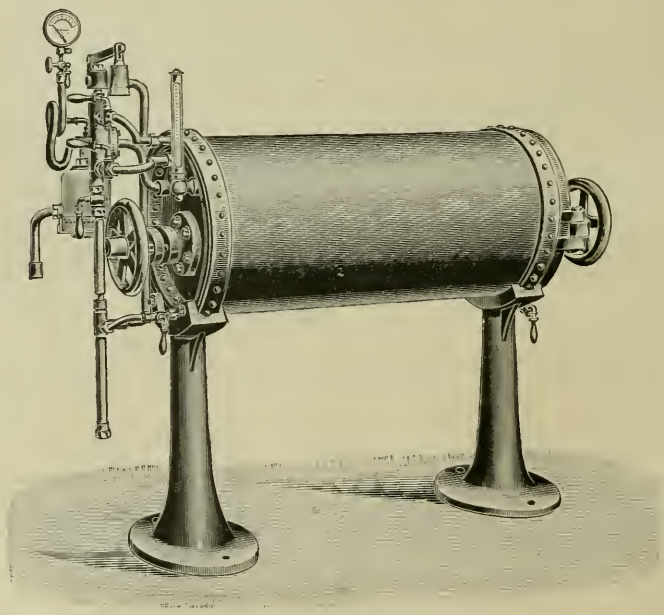
Saint-Pétersbourg, juillet 1906.

APPAREIL A VAPORISER, COMBINÉ AVEC TAMBOUR A SÉCHER, A L'USAGE DES FABRIQUES D'IMPRESSION, MANUFACTURES DE MATIÈRES COLORANTES ET ÉCOLES TECHNIQUES.

Par M. Henri SCHMID.

Depuis fort longtemps, les chimistes ont reconnu les grands avantages qu'offrirait un appareil à vaporiser en miniature, permettant de vaporiser les échantillons teints ou imprimés, d'une façon rapide, régulière et effective, tout en évitant que la vapeur ne mouille et ne fasse couler les couleurs.

L'appareil dont nous donnons ci-après la description, nous semble répondre à tous ces desiderata et permet en plus de *sécher les échantillons, de les vaporiser* avec de la *vapeur surchauffée* ou avec vapeur sous pression supérieure à celle des vaporisages ordinaires. Toutes ces opérations sont effectuées à l'aide *d'un seul et unique appareil*, ce qui constitue une économie notable à tous les points de vue. L'appareil consiste en un cylindre en cuivre à double enveloppe, couché horizontalement et placé sur des pieds en



Appareil à vaporiser pour essais. Invention H. Schmid.

fonte très rigides ; il est fermé à l'une de ses extrémités par une porte joignant hermétiquement, et par laquelle on peut introduire à l'intérieur de l'appareil un tourniquet qui s'emmanche sur un axe fixe central ; c'est sur ce tourniquet que l'on enroule les échantillons à vaporiser, avec ou sans doubliers.

L'appareil étant fermé, on peut, du dehors, imprimer au tourniquet un mouvement de rotation, ce qui amène une pénétration uniforme de la vapeur sur toute la surface de l'échantillon.

La double enveloppe étant traversée à la continue par la vapeur, il se produit à l'intérieur de l'appareil une atmosphère absolument sèche et le métal se trouve chauffé de manière à éviter toute condensation et, partant, tout coulage des couleurs.

La pression à l'intérieur, contrôlée par un manomètre, peut monter jusqu'à 3 atmosphères : la distribution de vapeur est munie d'une soupape de sûreté. Un surchauffeur de vapeur, fonctionnant avec un bec Bunsen ou fourneau à gaz Fletcher, est adapté au tuyau d'amenée de la vapeur. L'appareil se prête donc à l'étude de l'action de la *vapeur surchauffée*, procédé imaginé par *MM. Simon et Weckerlin* à Villefranche, ce qui lui donne un intérêt tout particulier (1).

A l'aide de vapeur surchauffée ou tendue, l'échantillon imprimé peut être, en quelques minutes, aussi complètement fixé qu'après un passage d'une heure dans le grand Mather Platt. L'appareil présente donc, sous ce rapport, un intérêt de premier ordre pour abréger l'échantillonnage et éviter l'arrêt si dispendieux des machines en attendant les résultats du vaporisage des échantillons.

Pour les fabricants de matières colorantes et pour l'étudiant en chimie textile, l'appareil est d'un intérêt tout aussi grand, en leur permettant non seulement de vaporiser les échantillons en un temps réduit au minimum possible et sans coulage, mais encore de sécher, sur la surface extérieure polie du tambour, les échantillons lavés, de les chlorer à sec, etc.

Enfin, en fermant le robinet d'entrée de la vapeur à l'intérieur de l'appareil, ce dernier, chauffé par la vapeur circulant entre la double enveloppe, peut servir de chambre d'oxydation et d'étuve à une température que l'on peut régler en se guidant sur le thermomètre qui est adapté à l'appareil.

L'appareil en question est construit, en deux grandeurs, par la maison *Keller-Dorian, à Mulhouse, Alsace* (ateliers de construction et de gravure). Le plus grand numéro permet d'enrouler l'échantillon, prélevé sur les pièces imprimées, dans toute la largeur usuelle de 90 à 100 centimètres. Le plus petit numéro permet d'enrouler un échantillon de 40 à 50 centimètres de largeur.

LE MORDANT B

Par M. RAMOLLO-BURATTI, chimiste.

Sous le nom de *Mordant B*, la Fabrique de produits chimiques ci-devant Sandoz à Bâle lance dans le commerce un nouveau mordant destiné à donner de la solidité au foulon, aux teintures de certains de ses colorants acides, spécialement ceux de la série xylène.

La composition du nouveau produit est assez complexe, son principal constituant est le phosphate d'étain.

Le *Mordant B* est un sel de couleur blanchâtre, insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'acide chlorhydrique. Pour mordancer la laine, il n'est pas nécessaire de l'appliquer séparément, mais on l'introduit dans le bain de teinture en même temps que le colorant et les autres produits accessoires, comme l'acide sulfurique, acétique, oxalique, le sulfate de soude, etc. Cela est possible, parce que la laque produite est redissoute par l'excès d'acide du mordant employé et, de cette façon, absorbée par la laine.

Nous avons dit plus haut que le *Mordant B* est par lui-même un produit insoluble, mais parfaitement soluble dans une solution acide.

Il faut aussi noter que des laques de colorant, que la laine, par son action réductrice, est capable de fixer sur la fibre, ne sont pas absolument insolubles dans l'eau, mais qu'elles le deviendront, quand la laine teinte se trouvera en présence d'un alcali, comme c'est justement le cas lorsque l'on foule la laine avec du savon et de la soude. Voici l'enchaînement des réactions sur lesquelles est basée l'application d'un pareil mordant, dans la teinture de la laine.

Il est donc bien certain qu'un tel mordant pourra être très utile, lorsqu'une solidité absolue au foulon sera demandée ; de même, lorsque la pièce foulée devra, pour une raison quelconque, rester quelque temps à l'état humide.

Il y a, dans le commerce, des colorants à l'acide, qui donnent des teintes fort pures et vives et qui ont déjà, par eux-mêmes, une solidité suffisante au foulon, mais que nous ne pouvons pas déclarer absolument solides.

Il est donc probable que si des pièces de laine contenant des fils de coton blanc, teintes avec ces colorants, étaient soumises à un foulon énergique et devaient séjourner empilées quelque temps à l'état humide ; la couleur, par un effet de capillarité, coulera un peu sur le blanc. Tel

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1906, p. 65.

serait aussi le cas pour les colorants de la série xylène que la maison Sandoz a lancée, quoique la solidité au foulon de ces colorants soit bonne.

Le *Mordant B* remplit donc une lacune. En effet, pour citer un exemple, le *Bleu xylène AS*, qui jouit par lui-même d'une bonne solidité au foulon et d'une grande pureté de nuance, n'offre pas une garantie absolue, bien que dans la plupart des cas sa solidité soit plus que suffisante. De même le *Rouge xylène B*, avec le Mordant B, acquiert, ainsi que d'autres colorants, une absolue solidité au foulon et au lavage.

Si le Mordant B a pour but de rendre plus solide au foulon certains colorants acides, comme ceux de la série xylène qui, à notre avis, sont plus aptes à former, avec le mordant, une laque soluble dans un milieu acide, il ne faut pas croire que cette propriété est partagée par tous les colorants à l'acide, car pour beaucoup le mordant en question est en effet indifférent. Cette indifférence permet justement de généraliser l'emploi du mordant même lorsqu'il s'agit de l'employer pour des mélanges de colorants acides parmi lesquels le mordant n'a pas d'effet. L'action utile du mordant se portera donc uniquement sur certains colorants du mélange en question, et si ceux-ci sont en prépondérance, on voit facilement l'utilité de son emploi.

D'un autre côté, nous ne pouvons pas dire que le mordant est réellement sans action sur les colorants avec lesquels il ne forme pas de laque. Au contraire, on trouve que pour beaucoup de ces colorants le nouveau mordant permet d'obtenir des teintes plus brillantes et plus nourries sans compter que le bain s'épuise mieux.

Voyons maintenant comment se comporte le Mordant B avec quelques colorants, que nous avons choisis parmi ceux qui possèdent déjà, en teinture directe, une certaine solidité au foulon.

Bleu xylène AS. — Des échantillons que nous avons examinés, il résulte clairement que les teintures obtenues avec le Mordant B sont plus nourries qu'en teinture directe. La solidité au foulon des teintes mordancées est très bonne. Même la solidité à la lumière est un peu augmentée.

Rouge xylène B. — La teinte mordancée est plus vive et moins azurée. La solidité au foulon est devenue très bonne. La solidité à la lumière est meilleure.

Vert pour laine S. — La teinte mordancée est absolument solide au foulon et est plus nourrie que l'autre. Nous remarquons aussi une différence très sensible dans l'action du savon et de la soude, pendant le foulon. Tandis que la nuance de la teinture non mordancée vire au bleuâtre et perd en intensité, par l'action de l'alcali, la teinte mordancée supporte très bien ce foulon sans changer.

Vert acide G. — Celui-ci se comporte exactement comme le vert pour laine S.

Violet sulfoné solide 5BS. — Ce colorant aussi est, en teinture non mordancée, suffisamment solide au foulon, mais la teinte mordancée est plus intense et la solidité au foulon devient absolue.

Violet à l'acide 4 BNS con. — Le mordant rend la teinte absolument solide au foulon. Du reste, ce produit jouit déjà par lui-même d'une bonne solidité au foulon.

Le *Mordant B* se dissout dans l'eau bouillante si l'on a soin d'ajouter de l'acide chlorhydrique dans l'exacte proportion suivante :

100 grammes de Mordant B demandent
64 — acide chlorhydrique à 20° B.

Après avoir bien remué et fait bouillir quelques minutes, on verse cette solution dans le bain de teinture auquel on aura déjà ajouté la solution du colorant.

Il peut arriver que dans la solution du mordant, on observe un léger précipité floconneux. Il ne faudra pas y prêter attention, car l'action réductrice qu'exerce la laine pendant la teinture sera plus que suffisante pour rendre, à la solution, sa limpidité.

Pour 100 kilogrammes de laine à teindre, il faut de 2 à 3 kilogrammes et demi de Mordant B, et cela suivant l'intensité de la teinte.

On fait bouillir trois quarts d'heure à 1 heure, puis on lave soigneusement.

Le *Mordant B* n'a aucune action sur les métaux des appareils de teinture; il peut donc être employé dans n'importe quel récipient.

NOUVELLES COULEURS

Jaune thiazol GL (*Farbenf. v. F. Bayer*). (*Ech.* n° 113).

L'intérêt de cette nouvelle marque sur l'ancienne marque G est une meilleure solidité à la lumière. Les emplois et modes d'application sont les mêmes, le colorant étant destiné à l'obtention, sur fils ou pièces de coton, de nuances jaune pur, en vert tendre par combinaison avec les couleurs de Benzidine. Il convient aussi de rappeler que les jaunes thiazol teignent uniformément la laine et le coton d'où leur emploi pour colorer les tissus mixtes.

Cachou pyrogène 2 G ; DG, Brun pyrogène G (*Soc. ind. chim., Bâle.*) (*Ech.* n°s 114, 116, 118.) (*Voir R. G. M. C.*, n° 114, juin 1906, p. 168.)

Orange rhodoline N et NO (*Farbenf. v. F. Bayer.*) (*Ech.* n° 115.)

Ce colorant basique, pour mordant au tannin appartient à la série des couleurs rhodulines dont le procédé de teinture est bien connu.

N° 113. — **Jaune thiazol GL** (1 %) [*By.*].

N° 114. — **Cachou pyrogène 2G** (6 %) [*I. C.*].

N° 115. — **Orangé rhoduline N** (4 %) [*By.*].

N° 116. — **Cachou pyrogène DG** (5 %) [*I. C.*].

N° 117. — **Diazo écarlate brillant 2BL extra** (1,75 %) [*By.*].

N° 118. — **Brun pyrogène G** (6 %) [*I. C.*].

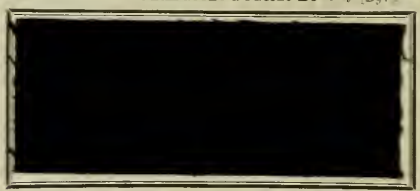
N° 119. — **Bleu katiguène foncé R extra** (10 %) [*By.*].

N° 120. — **Brun solide au chrome A** (3,50 %) [*I. C.*].

N° 121. — **Brun d'anthracène à l'acide R extra** (3 %) [*By.*].

N° 122. — **Brun d'anthracène à l'acide BT** (4 %) [*By.*].

N° 123. — **Noir Naphtylamine ES 3B** (5,5 %) [*C.*].



N° 124. — **Noir thiogène M** [*M.*].

Les nouvelles marques N et NO, celle-ci étant simplement une forme plus concentrée, donnent des nuances orangées vives, qui, traitées, après teinture, par le tannin et l'émétique, résistent au lavage. On peut aussi les employer pour l'impression sur coton, soit comme enlevage en couleur, soit pour teindre rongeages alcalins sur tannin.

Diazo-écarlate brillant 2 BL extra-conc. (*Farbenf. v. F. Bayer.*)
(*Ech.* n° 117.)

Cette nouvelle marque a une concentration double des anciennes marques. Elle se teint d'ailleurs comme ces dernières, c'est-à-dire qu'après diazotation et développement au développeur A, elle donne un beau rouge dont la nuance rappelle celle du diazo-écarlate brillant B. Toutefois, la solidité au lavage et à l'ébullition serait supérieure.

Bleu katiguène foncé R extra (*Farbenf. v. F. Bayer.*)
(*Ech.* n° 119.)

Ce colorant se prête tout spécialement à la teinture à froid qui a été préconisée pour les colorants sulfurés, et dont les avantages sont la suppression du vaporisage et un unisson plus facile par suite de l'oxydation plus lente. On mélange la couleur avec le double de son poids de sulfure de sodium, ajoute de l'eau et fait bouillir pour dissoudre le colorant ; la solution est ensuite versée dans le bain froid additionné de soude et de sel marin. Pour monter le bain, on prendrait 10 p. 100 colorant, 20 p. 100 sulfure de sodium, 6 p. 100 soude calcinée, 30 p. 100 sel marin, ou 60 p. 100 sulfate de soude ; par la suite, ces quantités seront réduites à 6 p. 100 colorant, 12 p. 100 sulfure et 6 p. 100 soude et 6 p. 100 sel. La présence d'un peu de glucose dans le bain favorise « l'unisson ». Après une heure d'immersion, on tord, égalise à la cheville, étend une heure et rince.

La solidité du bleu aux alcalis, au lavage, aux acides et à la lumière est très bonne ; la résistance au bouillon, à la surteinte, au repassage est satisfaisante.

Brun solide au chrome A (*Soc. Ind. chim., Bâle*).
(*Ech.* n° 120.)
(*Voir R. G M. C.*, n° 11, 21 avril 1906, p. 108.)

Brun d'anthracène a l'acide RH extra, V et VT (*Farbenf. v. F. Bayer.*)
(*Ech.* n°s 121 et 122.)

Le brun RH extra ne diffère de l'ancienne marque R que par une concentration plus élevée : toutefois sur laine chromée, il fournit des nuances sensiblement plus foncées qui, chromées après teinture, deviennent très solides au foulon.

Mode d'emploi comme le brun.

Les bruns V et VT demandent aussi à être chromés après teinture, pour fournir des nuances solides au foulon et résistant à la lumière. Le brun V donne des tons rougeâtres et est recommandé en combinaison avec des colorants jaunes ; les bruns obtenus avec la marque V T sont corsés.

On teint sur bain de sulfate de soude : 10 p. 100, d'acide acétique avec 3 p. 100 à 4 p. 100 de colorant ; 3 p. 100 seulement avec le brun R H. On entre à 60° C. : monte lentement à l'ébullition et après une demi-heure de bouillon, on ajoute 1 à 2 p. 100 d'acide acétique. Le bain épuisé, on chrome, 30 à 40 minutes, avec 1,5 à 2 p. 100 de bichromate de potasse.

Noir naphtylamine ES 3 B (*Cassella et Manuf. lyonn.*)
(*Ech.* n° 123.)
(*Voir R. G. M. C.*, n° 116, août 1906, p. 229.)

Noir thiogène M (*Farbw. v. Meister, Lucius et Brüning.*)
(*Ech.* n° 124.)

Ce noir continue la série des nombreux noirs de ce genre. (Voir *R. G. M. C.*, n° 169, 1er janvier 1906, p. 14.)

Bleu pur d'oxamine A ; Rouge d'oxamine 3 B (*Badische Anilin u. S. f.*)

Le bleu pur d'oxamine A est recommandé pour teinture du coton et des tissus mixtes, en ce sens qu'il teint peu la laine ou la soie. Sur coton, la nuance est bleu verdâtre ; elle résiste suffisamment au lavage, aux alcalis ; la solidité à la lumière est modérée ; au chlore, elle est faible et aux acides, elle est mauvaise, surtout à chaud.

Le rouge d'oxamine 3 B se rapproche du rubis pour coton de la même maison ; la nuance, toutefois, est plus vive et résiste mieux aux acides. Le procédé de teinture est celui des colorants substantifs. Son emploi principal est la teinture du coton, en bourre, en fils, ou en pièces.

Bleu kyrogène direct G (*Badische Anilin u. S. f.*)

Ce bleu sulfuré diffère des bleus de ce genre par son pouvoir colorant et sa teinte verdâtre. Le procédé de teinture est celui usité habituellement. La solidité à la lumière, au lavage, aux alcalis et au repassage est bonne ; la solidité aux acides est suffisante, l'acide sulfurique rougit la nuance.

L'action du chlore est moins sensible que sur les bleus de ce genre. Par rongeage, le bleu kyrogène fournit des blancs assez purs.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comités de chimie.

ROUEN. — *Séance du 8 juin 1906.*

La séance est ouverte à 5 heures et demie par M. Reber père, président.

Sont présents : MM. Reber père, Ch. Reber, E. Blondel, R. Blondel, Balanche, Maubec, L. Rouen, Calligé, G. Masure, Gasly, Duhaut.

Absents et excusés : MM. O. Piequet et G.-A. Le Roy.

Deux nouveaux membres de notre Société, MM. Caux et R. Lemyre, assistent à la séance; sur leur demande ils sont inscrits au Comité de chimie.

Lecture est donnée d'une lettre de M. J. Springer, éditeur, accompagnant l'envoi d'une brochure de M. Franz Erban, intitulée : *Die Garnfärbereï mit den Azo-Entwicklern*. M. R. Blondel veut bien se charger de l'examen de cet ouvrage.

M. R. Blondel fait ensuite une intéressante communication sur des propriétés peu connues des sels de titane, en particulier du chlorure de titane. Ce sel joue le rôle de rongeant énergique à l'égard de nombreux colorants; on peut décolorer complètement, à l'aide du chlorure de titane, du coton teint en rouge congo. Ces propriétés sont très précieuses pour la purification des blancs dans le tissage en couleurs. M. R. Blondel présente des échantillons de tissus dont les blancs, salis par le voisinage de colorants faux teint, ont été complètement nettoyés par l'emploi de ce sel. Le Comité remercie M. R. Blondel et le prie de réunir ces intéressantes observations en une note qui sera lue en séance générale.

Sur la demande de M. Blondel, le Comité décide de mettre à l'ordre du jour de la prochaine séance l'examen des propositions pour l'attribution de la donation Schultz.

Le Comité se sépare à 6 heures et demie.

MULHOUSE. — *Séance du 4 juillet 1906.*

La séance est ouverte à 5 heures trois quarts.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire; Félix Binder, Léon Bloch, Alph. Brandt, Jos. Dépierre, Paul Dosne, Cam. Favre, Georges Forel, Ern. Keller, Emilio Nœlting, Henri Schmid, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Eug. Wild, Georges Wyss, Ferd. Oswald; total : 17 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Enlevage blanc sur grenat d'α-naphtylamine.* Pli cacheté n° 1595 du 11 janvier 1906. — M. Riterman (fabrique de Ponte di Nossa) a constaté que l'enlevage à l'hydrosulfite-formaldéhyde ronge à blanc le bordeaux d'α-naphtylamine sous l'influence d'un vaporisage prolongé, et qu'on obtient le même effet en six à huit minutes de vaporisage lorsqu'on ajoute à l'hydrosulfite un colorant basique non réoxydable (par exemple le bleu glacier).

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Henri Schmid.

2. *Enlevages blancs et multicolores sur grenat d'α-naphtylamine.* Pli cacheté n° 1601 du 12 février 1906. — M. André Hug a déposé ce pli pour compléter celui du 24 août 1905, de MM. Luc. Baumann, G. Thesmar et André Hug, ouvert à la séance d'avril 1906.

M. André Hug s'étend, dans son pli cacheté, sur des considérations théoriques concernant le mécanisme de la réaction qui se passe dans la couleur d'impression.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. Henri Schmid.

3. *Réserve au nitrite de soude sous enlevage blanc à l'hydrosulfite de soude formaldéhyde, enlevage sur grenat d'α-naphtylamine.* Pli cacheté n° 1625 du 7 avril 1906. — M. Ch. Sunder imprime une réserve au nitrite de soude, 400 grammes par litre, sous l'enlevage à la rongalite C, plus glycérine et sulfate ferreux.

M. Henri Schmid est chargé de l'examen de ce pli.

4. *Phosphore. Préparation électrolytique.* — M. E. Nœlting lit son rapport sur le pli cacheté n° 802 du 20 novembre 1894, de MM. Aug.-E. Bonna et Alex. Le Royer.

Conformément à la proposition du rapporteur, le Comité vote l'impression du pli cacheté n° 802 au Bulletin, ainsi que celle du rapport auquel il a donné lieu.

5. *Traité de la teinture des fibres en azoïques développés sur fibre*, par M. F. Erban. — M. Léon Bloch donne lecture de son rapport sur cet ouvrage et le Comité en vote l'insertion au procès-verbal.

MESSIEURS,

L'impression et la teinture des couleurs diazo se sont répandues de nos temps avec une profusion inouïe et ont pu conquérir une place au premier rang dans notre industrie.

Malgré l'abondance des publications sur ces matières colorantes et leurs applications, il y avait une lacune à combler, celle relative à la teinture de ces couleurs sur écheveaux. Le vide n'existe plus à l'heure qu'il est, grâce à l'ouvrage que vient de faire paraître le docteur Franz Erban : *Die Garnfärberei mit den Azo-Entwicklern.*

Cet ouvrage, que vous m'avez chargé d'examiner, traite d'abord de l'organisation générale d'une usine de ce genre, au point de vue des machines, puis des drogues nécessaires, et, successivement, des opérations et des nombreux accidents qui peuvent surgir, ainsi que des moyens de les prévenir.

L'œuvre est divisée en 13 chapitres, dont je ne rappelle que les principaux :

Dispositions générales. — Préparations. — Séchage. — Diazotation. — Préparation des diazo. — Traitements ultérieurs. — Prix de revient. — Nuances diazo, autres que le rouge.

Une infinité de recettes, mises au point en bonne partie par l'auteur lui-même, selon les cas et les conditions de marche, accompagnent les descriptions et formeront une mine pour ainsi dire inépuisable, pour ceux que cette fabrication intéresse.

L'ouvrage est compact et hérissé de faits — trop touffu peut-être, pour pouvoir être facilement consulté, mais, tel qu'il est, il forme un travail de patience et de minutie considérable, dont il faut rendre hommage à son auteur.

Je viens de vous décrire la première partie de l'ouvrage.

Il y en a une seconde, très abstraite, et que je crois peu appelée à rendre des services directs dans l'industrie. Cette partie est purement théorique, plutôt mathématique que chimique, et traite des recherches et des considérations sur les lois qui

régissent les changements de concentration des bains de préparation et de développement, au contact des fibres textiles.

Ces aperçus sont accompagnés de tables spéciales de logarithmes et de fonctions volumétriques.

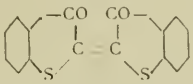
Cette partie, infiniment aride, n'est pas de ma compétence. Je crains que peu de nos collègues s'engagent dans ce labyrinthe, et que le travail fourni sur ce chapitre, quelque sérieux et consciencieux qu'il soit, ne porte pas les fruits industriels qu'en attendait l'auteur.

6. *Analyse du peroxyde de sodium.* — M. Richard Laseker adresse à la Société industrielle un tirage à part de l'*Oester. Chem. Zeitung*.

Le comité de chimie remercie l'auteur de son envoi.

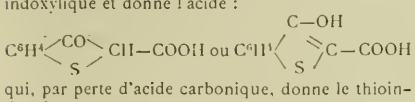
7. *Thioindigo.* — M. Nœlting présente une note sur le thioindigo, découvert par le professeur Friedlander, de Vienne, et introduit depuis quelque temps dans le commerce par la maison Kalle et Cie, de Biebrich (1).

Le thioindigo a la formule :

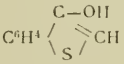


C'est donc de l'indigo dans lequel les deux groupes NH sont remplacés par un atome de soufre. Dans ses propriétés chimiques et tinctoriales, il a une grande analogie avec l'indigo, seulement au lieu d'être bleu il est d'un beau rouge violacé, extrêmement solide à la lumière. Ses emplois, en teinture et en impression, sont en tous points semblables à ceux de l'indigo, auquel il peut être mélangé pour obtenir des bleus violacés ou des violets.

Les modes de formation du thioindigo sont tout à fait analogues à ceux de l'indigo ordinaire. On peut, par exemple, l'obtenir par la suite des réactions suivantes : L'acide thiosalicylique : $C^6H^4{}^{COOH}_{SH}$ est transformé, par l'action de l'acide chloracétique, en acide phénylthioglycol-orthocarboxylique $C^6H^4{}^{COOH}_{S.CH^2COOH}$. Celui-ci, sous l'influence des alcalis, subit la condensation indoxylique et donne l'acide :



qui, par perte d'acide carbonique, donne le thioindoxyle



qu'on peut aussi appeler oxy-thionaphtène. Ce dernier, par oxydation, donne nettement le thioindigo comme l'indoxyle, l'indigo bleu.

Avec des produits obligeamment mis à sa disposition par la maison Kalle, M. Nœlting montre ces diverses réactions et il présente en même temps une série d'échantillons montrant les teintes fournies par le thioindigo sur les diverses fibres textiles.

La séance est levée à 6 heures trois quarts.

ROUEN. — *Séance du 13 juillet 1906.*

Sont présents : MM. E. Blondel, vice-président, Balanche, Calligé, Duhaut, Maubec, Caux, Lemyre, Gasly, Gascard père, M. Dutoit.

Absents et excusés : MM. J. Reber, président; Ch. Reber, G. Masure.

Lecture est donnée de trois plis cachetés de M. Horace Kœchlin, déposés en 1896 et ouverts en dernière séance générale. Deux de ces plis indiquent des procédés pour rendre inverdissable le noir d'aniline ; le troisième a trait à l'obtention de nouvelles matières colorantes. Ces plis sont renvoyés à l'examen de MM. G. Kurz, M. Dutoit et Gasly.

Le Comité est favorable à la proposition faite par notre collègue, M. Caux, relativement à l'échange du journal *le Teinturier pratique* avec le bulletin de la Société.

L'ouvrage de M. Fr. Merklen intitulé : *Étude sur la constitution des savons du commerce*, est confié à l'examen de MM. Maubec et Balanche.

M. E. Blondel donne lecture de la lettre de notre collègue, M. H. Schultz, fixant les conditions de l'attribution de sa donation. Le Comité rend à nouveau hommage à la généreuse et philanthropique pensée de notre collègue et à l'unanimité charge son secrétaire de lui adresser l'expression de sa sincère reconnaissance ; le Comité remercie également son vice-président, M. Blondel, pour le concours dévoué apporté par lui en cette occasion.

Le Comité vote l'impression au bulletin de la lettre de M. Schultz ainsi que des remerciements du Comité. Il serait en outre désireux que les conditions formulées dans cette lettre fussent imprimées chaque année à la suite du programme des prix, sous la rubrique : « Donation Schultz ».

Comme suite à la communication de M. R. Blondel sur les propriétés du chlorure de titane, M. Caux fait remarquer que ce sel vient d'être utilisé comme réactif de matières colorantes, notamment par M. Capron dans son intéressante étude pour la recherche des matières colorantes sur coton teint, publiée dans la *Revue* de M. Léon Lefèvre.

La séance est levée à 6 heures et demie.

REVUE DES JOURNAUX

FIBRES TEXTILES

SOIE ARTIFICIELLE ET DE LA SOIE NATURELLE (Progrès réalisés en 1905 pour la préparation et le traitement de la) en 1905, par M. **W. MASSOT** (*Zeits. angew. Chem.*, 1906, p. 737).

Parmi les nouveaux procédés, qui ont pour objet la fabrication de la *soie de nitrocellulose* ou de produits en dérivant, on citera les suivants. D'après Turgard (B. F. 344845) une solution de 100 grammes de nitrocellulose dans 2.400 centimètres cubes alcool à 90-95 p. 100 et 600 centimètres cubes acide acétique glacial, additionnée de 3 grammes albumine et 7,5 grammes huile de ricin, est forcée, à la manière ordinaire, par un tube capillaire. Les fils sont reçus dans une solution d'alun à 1 p. 100, séchés à l'air, lavés, filés et dénitrifiés.

D'après R. Vallette (B. F. 344660), la dénitrification des fils de nitrocellulose, obtenus avec une solu-

(1) Voir *R. C. M. C.*, 1906, p. 116 et 213.

l'on d'éther et d'alcool, peut donner des pertes allant jusqu'à 30 p. 100 du poids du produit. En remplaçant ce solvant par un mélange d'acétone et d'alcool éthylique ou méthylique (avec addition éventuelle d'acide acétique glacial), où l'on introduit du nitrate d'ammoniaque, on obtient, grâce à ce dernier produit, des fils ininflammables : mais cet effet, par suite de la décomposition du nitrate d'ammoniaque, ne dort pas être durable.

La Société anonyme des plaques et papiers photographiques A. Lumière et ses fils emploie comme compresseur, au lieu de l'eau, l'amylalcool (D. R. P. 168173).

Le brevet français 348137 a pour objet la préparation de fils à l'aspect soyeux, en recouvrant de nitrocellulose des fils de laine, coton, lin, chanvre, etc. Ce procédé n'est pas nouveau, et le collage au moyen de la nitrocellulose des fibres donne un produit semblable au crin de cheval.

La nitrocellulose s'emploie aussi pour donner plus de stabilité à l'apprêt soyeux des tissus. Les pièces sont arrosées avec une solution à 5 p. 100 de nitrocellulose dans l'acétate d'amyle et passées sur des cylindres chauds ; on peut employer aussi le formiate d'amyle. Le brevet français 351844 de P. Kraiss et de la Bradford Dyers Association spécifie en particulier ce dernier corps, qui bout à 124°. Avec 5 p. 100 de nitrocellulose, il donne une pâte claire, qu'on pulvérise sur le tissu avant le gaufrage. Cette opération est répétée trois fois, avec séchage intermédiaire, et la couche obtenue est suffisante pour conserver l'empreinte du gaufrage. Les avantages du formiate d'amyle consistent dans sa volatilité convenable et non excessive, son peu de risque d'inflammabilité et son odeur moins pénétrante que celle de l'acétate d'amyle.

A. Fraenke et Lilienfeld, d'après la D. R. P. Anm. 18052, ont obtenu des effets soyeux de la manière suivante. Du trioxyde de molybdène sublimé est mélangé avec une solution dans l'alcool à 5-10 p. 100 de celluloïde ou d'une résine aussi incolore que possible. On imprime ou recouvre les tissus, le papier, le cuir, etc., avec cette préparation, sèche et passe par une calandre à friction, pour donner le brillant.

Boullier (D. R. P. 161262) prépare des fils de nitrocellulose ou des tissus faits avec ces fils, au moyen de solutions de sels pour la lumière par incandescence. Les fils non dénitrifiés sont traités par les acides pour leur permettre d'absorber ces sels, et on les dénitrifie ensuite. On obtient ainsi des préparations, qui, brûlées, renferment 35 à 40 p. 100 d'oxyde anhydre.

Le brevet anglais 9962 décrit un procédé de préparation de pellicules non transparentes par l'évaporation de solutions de pyroxyline, de collodion, de celluloïd. Comme dissolvant, on emploie l'alcool méthylique ou un mélange de deux ou plusieurs dissolvants : éther acétique et alcool méthylique ou éthylique, éther et éther acétique. On obtient des pellicules colorées non transparentes, par l'addition de colorants ou de pigments divers. Ces pellicules servent à recouvrir le verre, le bois, le cuir, le papier, et en particulier pour faire le papier noir qui enveloppe les rouleaux de pellicules photographiques.

Le procédé à l'*oxyde de cuivre ammoniacal* s'est enrichi de beaucoup de faits nouveaux. Dans le brevet français 346722, R. Linkmeyer établit que la dissolution de la cellulose se fait très vite, si on laisse celle-ci séjourner au préalable plusieurs heures dans un bain cuprammonique faible, avant de la plonger dans le bain concentré. On peut retirer à la solution obtenue une grande partie de son ammoniaque, sans qu'il y ait précipitation de la cellulose ; on peut récupérer ainsi, à l'état gazeux et pur, une grande partie de l'ammoniaque. On met 7 grammes de coton débouilli ou blanchi avec 150 ou 180 centimètres cubes de solution cuprammonique, qui renferme environ 9 grammes de cuivre et 90 grammes ammoniaque au litre ; après quelques heures de contact, on retire et exprime le coton. La dissolution se fait avec 100 grammes de liqueur cuprammonique à 16-18 grammes de cuivre et 250 grammes d'ammoniaque par litre ; l'addition de quelques gouttes de soude favorise la dissolution. On opère à 10 ou mieux plus bas. La solution filtrée est mise dans le vide, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus que peu d'ammoniaque, ou bien on chasse celle-ci au moyen d'un courant d'air, qu'on fait passer dans la masse.

D'après Prud'homme (1), on obtient une liqueur qui possède, pour la cellulose, un pouvoir dissolvant très grand, en ajoutant une certaine quantité d'alcali caustique à une solution ammoniacale de sulfate de cuivre : on dissoudra, par exemple, 10 grammes de sulfate de cuivre dans 30 grammes d'eau et ajoutera 80 à 100 centimètres cubes d'ammoniaque, puis 9 grammes de soude caustique à 40° B. Les fils de coton, plongés 2 minutes dans cette solution, gonflent rapidement et prennent, après lavage et acidage, l'aspect du parchemin.

Le brevet français 345687, de J. Foltzer, donne la préparation d'une cellulose propre à la fabrication de la soie artificielle. Le coton ou la cellulose (100 kil.) sont traités par une solution de 30 kilogrammes de carbonate de soude et 50 kilogrammes de soude caustique dans 1.000 litres d'eau en vase clos. On entasse le coton par couches sur une tôle perforée et on chasse à travers la lessive, chauffée à 110° et sous une pression d'une demi-atmosphère, au moyen d'une pompe ; la lessive est maintenue à la même température au moyen de serpentins. L'opération dure 4 heures, et la cellulose ainsi traitée se dissout à froid, avec la proportion de 8 à 10 p. 100, en 24 heures, dans la liqueur cuprammonique ou le chlorure de zinc.

J. P. Bemberg (D. R. P. 162866) indique un procédé pour la préparation d'une combinaison de cellulose et d'oxyde de cuivre stable et soluble à haute dose, dans l'ammoniaque.

La préparation de *fils de soie artificielle* a donné lieu aux brevets suivants. Les Fabwerke de Hœchst (E. P. 21988) partent d'une solution de cellulose dans le cuivre ammoniacal et se servent de soude caustique comme précipitant. La solution, préparée à la température ordinaire, renferme environ 5 p. 100 de cellulose et arrive, sous pression, dans une solution de soude à 4 p. 100. Les tubes capillaires sont entourés d'un second tube, par où la soude passe lentement. Les fils sont enroulés sur un tambour, passent en acide sulfurique à 12 p. 100 et sont lavés à l'eau sous tension. B. F. 350220. *R. G. M. C.*, 1906, p. 57.)

Le brevet français 347950 de R. Linkmeyer emploie aussi la soude ou la potasse pour l'obtention du fil au sortir de la filière. La soie artificielle ainsi obtenue doit se distinguer des soies obtenues avec d'autres précipitants par sa nuance bleuâtre et une transparence spéciale. Après avoir éliminé, par l'acide sulfurique étendu, l'excès d'alcali, d'ammoniaque et de sels de cuivre, le brillant et la transparence

doivent persister. La résistance plus grande, même à l'état mouillé, de la soie ainsi obtenue permet, par séchage sous tension, de lui donner encore plus de brillant.

D'après le D. R. P. 154507 de E. Thicle, on peut fabriquer des fils de soie artificielle aussi fins que ceux de la soie naturelle, et accroître l'élasticité et la solidité du fil, au point de pouvoir l'employer pour le tissage. Une solution très concentrée de cellulose, dans la liqueur cuprammoniacale, sort, sans subir de pression particulière, par des tubes de 1 millimètre situés sur le côté, dans un récipient renfermant de l'éther. Les gouttes de la solution suspendues à l'orifice des tubes sont rassemblées par des appareils spéciaux et menés sur un rouleau en verre, tournant dans un bain d'acide.

Les Vereinigte Glanztoff-Fabriken A. G. (D. R. P, Anm. 5859) préparent un produit semblable au crin de cheval, très brillant et très élastique, sans qu'on soit obligé de coller ensemble plusieurs fils. Si la solution de cellulose cuprammonique, passant par des orifices capillaires ou des fentes, se répand dans le bain acide, elle donne naissance à des fils ou à des pellicules sans brillant et peu élastiques. Si les fils ou les pellicules, débarrassés par l'acide sulfurique de leur cuivre et de leur ammoniaque, sont enroulés sur un cylindre rigide, puis tournent quelque temps dans une lessive de soude concentrée, sont lavés à l'eau, avec un peu d'acide acétique au besoin, et enfin séchés sous tension, il sont l'aspect du verre, sont transparents, et possèdent beaucoup plus de solidité et d'élasticité. D'après E. W. Friedrich (B. F. 357171), on peut employer les alkylamines pour dissoudre la cellulose. Celle-ci est mercerisée dans la soude, à laquelle on ajoute ensuite du sulfate de cuivre. On enlève l'eau qui renferme du sulfate de soude, presse la cellulose, la divise finement, et ajoute, en évitant toute élévation de température, une solution aqueuse à 33 p. 100 de monométhylamine. (*R. G. M. C.*, 1906, p. 92.)

Les *acétylcelluloses* ne semblent pas encore susceptibles de donner une soie artificielle convenable. Parmi les nouveaux procédés, on citera la préparation par les Farbenfabriken d'Elberfeld (F. Bayer) de dérivés triacétylés de la cellulose, par l'action de l'anhydride acétique et de l'acide sulfurique, à des températures inférieures à 50° (D. R. P. 159524). On obtient un produit, facilement soluble dans le chloroforme, l'épichlorhydrine, le nitrobenzène et l'acide acétique glacial, moins soluble dans l'acétone et la pyridine, insoluble dans l'alcool, l'éther, l'éther acétique, l'acétate d'amyle et la glycérine. Par l'évaporation des solutions, il reste des pellicules incolores et transparentes, qui ont une résistance considérable, car avec une épaisseur de 1 demi-millimètre elles ne se brisent pas, comme c'est le cas avec celles qui proviennent de cellulose plus fortement acétylée. Les solutions concentrées de triacétate de cellulose, en particulier dans l'acide acétique glacial, présentent la propriété caractéristique, que, versées dans des liquides, elles ne dissolvent pas l'acétate, mais se prennent en masses cylindriques.

D'après un autre procédé (B. F. 345764), on obtiendrait les acétates de cellulose avec le rendement théorique, en remplaçant les acides minéraux par le diméthylsulfate. En variant les proportions du réactif, on obtiendrait des acétates de propriétés différentes. Par exemple, on chauffera, au bain-marie, 830 parties de coton, 70 d'anhydride acétique, 120 d'acide acétique glacial et 3 de diméthylsulfate, jusqu'à complète dissolution. On filtre dans l'eau et recueille le tétracétate précipité, qui est soluble dans l'acide acétique glacial, le chloroforme, l'acétone, mais insoluble dans l'alcool et l'éther. Le rendement est plus faible en employant 15 parties de diméthylsulfate ou même plus, mais le produit obtenu est soluble dans l'alcool.

L. Lederer (D. R. P. 163316) traite la cellulose ou ses congénères d'abord avec de l'acide acétique glacial, renfermant de l'acide sulfurique, puis ajoute de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle.

La B. A. S. F., d'après la D. R. P. Anm. B. 38179, trouve que l'acétylation de la cellulose se fait beaucoup plus facilement, si on la traite, à l'état humide, par l'anhydride acétique et l'acétique sulfurique. Même avec de faibles proportions de ce dernier, l'acétylation dans ces conditions se fait énergiquement, sans qu'on observe la formation de produits de décomposition. Si l'on opère à froid, il se forme des produits acétylés, difficilement solubles dans le chloroforme, l'acide acétique glacial, l'aniline, et qui donnent des solutions plus visqueuses que si l'on a opéré à chaud.

Dans ce procédé et la plupart des autres, on obtient une solution d'acétylcelluloses dans l'anhydride acétique et l'acide glacial ; en la traitant par l'eau, pour isoler le produit, on détruit naturellement l'anhydride en excès.

D'après la D. R. P. Anm. B. 38180 de la B. A. S. F., on peut transformer complètement la cellulose en acétylcellulose, sans que celle-ci entre en dissolution, en la traitant par de l'anhydride acétique, additionné d'acide sulfurique, en présence de corps organiques indifférents, dans lesquels l'acétylcellulose est insoluble. Parmi ces corps, on citera le benzène et ses homologues, l'éther, le monochlorobenzène, le chlorure de benzyle, le phénétol, l'éther acétique, etc. Au lieu d'acide sulfurique, on peut aussi employer des sulfacides organiques ou de l'acide phosphorique. Comme matière première, on peut employer la cellulose sous forme de coton, papier, pâte de bois ainsi que l'hydrocellulose. On commence par mouiller ces corps à l'eau et la réaction se fait plus rapidement et plus nettement qu'en les employant secs, car il faut alors une température plus élevée et une plus grande quantité d'acide sulfurique. Ce nouveau procédé permet d'employer le coton en bourre ou filé, sans modifier son état physique. De plus, on peut régénérer plus facilement l'anhydride et l'acide acétique glacial.

Par exemple, on prendra 100 parties de coton en bourre nettoyé, on le mercerisera à la soude, le lavera bien et l'exprimera jusqu'à une teneur en eau de 30 p. 100. Puis on l'introduira dans un mélange de 600 parties d'anhydride acétique, renfermant 0,25 p. 100 d'acide sulfurique concentré et 1.800 parties de benzène. On chauffe alors au réfrigérant à reflux à 70°-75° et reste à cette température, jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve complètement dans le chloroforme. On exprime, lave et sèche. En employant de l'anhydride acétique plus riche en acide sulfurique, la réaction se passe déjà à température moins élevée.

L'acétate de cellulose peut servir à la préparation d'objets en celluloïd, d'après un procédé breveté par Lederer, comme la nitrocellulose. On se sert de phénols ou de résorcine, pyrogallol, naphtol, aminophénol, salipyrine, nitrophénol, etc.

Par exemple, on fond ensemble, à 40°-50°, 1 partie d'acétate de cellulose et 15 partie de phénol.

Quand la solution est limpide, on verse la masse sur des plaques de verre ou de métal légèrement chauffées, et on laisse refroidir peu à peu. Au bout de quelques jours, la matière, qui d'abord avait la consistance du caoutchouc, durcit et forme des plaques flexibles, qui peuvent être travaillées comme le celluloïd et n'ont pas son inflammabilité. On peut aussi (D. R. P. 151918) employer, pour 1 partie d'acétate de cellulose, 4 parties de phénol et 25 parties d'acétone.

Zuhl et Lisemann (D. R. P. 162239) préparent aussi des corps analogues au celluloïd, en dissolvant de la nitrocellulose avec de l'acétylcellulose ou d'autres éthers à acides organiques de la cellulose et du camphre, dans des dissolvants facilement volatils et évaporent la solution. Claessen (D. R. P. 163668) mélange une nitrocellulose complètement soluble dans l'alcool à 96 p. 100 avec des résines facilement fusibles ou de la cérésine.

Le D. R. P. 163912 renferme un procédé pour rendre brillants les objets en celluloïd.

W.-C. Perkin, pour rendre ininflammable le celluloïd (B. F. 344501), ajoute, à une solution de 1 à 2 parties de ce corps dans 3 parties d'acétone, une solution alcoolique de chlorure de magnésium, d'aluminium ou de calcium (1 partie de sel pour 2 d'alcool méthylique). Après distillation du dissolvant, le résidu est traité comme d'habitude.

Le D. R. P. 155745 a pour objet un procédé de préparation de fils, de pellicules et d'apprêts brillants, au moyen d'une solution d'hydrate de cellulose dans la soude ou la potasse caustique. On emploie les déchets de soie artificielle, qu'on dissout dans de la soude de densité 1.12, ou du coton, qu'on a d'abord transformé en hydrate de cellulose par l'acide sulfurique. On peut aussi se servir de l'hydrate de cellulose provenant de la viscose. La solution gélatineuse est forcée, par des tubes capillaires, et reçue dans de l'acide moyennement concentré, des solutions salines saturées, comme le bisulfate, ou dans des solutions de sels ammoniacaux. On obtient ainsi des fils ou des follicules solides, incolores, brillants. Si l'on imprègne des tissus de coton de cette solution et qu'on les passe ensuite dans un bain faiblement acide, l'hydrate de cellulose se précipite entre et sur les fils et donne, après lavage et traitement ordinaire, un apprêt solide et brillant.

Pour rendre la soie artificielle ininflammable, W. Pollak et J.-B. Kœster (brev. belge 184456) la traitent par une solution étendue de tungstate de soude, additionnée d'ammoniaque.

F.-M. de Sauversac (B. F. 349620) recouvre les fils d'origine végétale ou animale d'une couche de solutions de colloïdes ou de cellulose.

Pour blanchir la soie artificielle, provenant de la viscose ou d'autres composés de la cellulose (brev. amér. 805456), on la mouille, puis on l'introduit dans une solution neutre à 5 p. 100 d'huile pour rouge turc, à la température de 40°; on lave et traite par une solution d'hypochlorite de soude, additionnée d'acide acétique. On lave bien et sèche.

Un procédé de préparation de soie artificielle, en partant de la viscose (brev. belge 186556 de S. Pissarey) a pour caractéristique l'emploi, comme précipitants, de sels de bases organiques, aniline, pyridine, etc. (B. F. 357056; *R. G. M. C.*, 1906, p. 92).

Les essais pour employer les sulfocyanates comme dissolvants de la cellulose sont dignes de remarque. On peut obtenir, avec des dissolutions chaudes de ces sels, des solutions saturées de cellulose, de consistance sirupeuse, d'odeur spéciale, et ressemblant au collodion. En employant des sulfocyanates purs, les solutions sont incolores et, par refroidissement, sont comme du caoutchouc : le sulfocyanate s'élimine par lavages.

Un seul brevet emploie un corps autre que la cellulose pour la préparation de la soie artificielle. C'est le brevet français 356405 de Fr. Fodtenhaupt, qui part de la caséine. (*R. G. M. C.*, 1906, p. 57.)

Les soies artificielles sont toujours inférieures à la soie naturelle, comme solidité et élasticité, et ont un diamètre supérieur. On a vu que le procédé de Thicle constitue un grand progrès à ces deux points de vue. Le diamètre moyen des soies à la nitrocellulose des Vereinigte Kunstseidefabriken de Francfort est de 29,10 μ ou de 33,40 μ : celui de la soie à la liqueur cuprammonique des Vereinigte Glanzstoff-Fabriken, d'Elberfeld, est de 29,15 μ, tandis que celui de la viscose est de 30,83 μ. Mais dans l'eau, ces différentes soies subissent un accroissement de diamètre de 54,36 à 44,40 et 45 p. 100 respectivement, de sorte qu'il n'existe pas de différence sensible entre les diverses soies artificielles à ce point de vue.

La soie artificielle prend autant d'humidité à l'air que la soie naturelle ; le chiffre maximum est de 13,99 p. 100, le chiffre minimum 9,39 p. 100 et la moyenne est de 14,30 p. 100, la teneur normale étant de 11 p. 100.

Les fabriques de soie artificielle sont actuellement en Europe les suivantes. Pour la soie au collodion (Chardonnet-Lehner), il y a les fabriques de Besançon, Tubize (Belgique), 4 fabriques des Vereinigte-Kunstseide Fabriken de Francfort, à Kelsterbach S. M., Robingen près d'Augsburg, Glattbrugg et Spreitenbach près Zurich, Padoue (Italie), sans compter les succursales en Russie, Hongrie et Amérique. Il faut y ajouter la Société anonyme de Droogenbosch-Ruysbrock, près Bruxelles.

La soie à l'oxyde de cuivre ammoniacal est fabriquée dans les deux fabriques des Vereinigte-Glantzstoff-Fabriken d'Elberfeld, ou à Niedermorchwiller et Oberbruch, ainsi que par la Compagnie de la soie artificielle parisienne de Givet, et MM. Gillet et fils à Izieux, près Lyon.

La soie à la viscose est fabriquée par les Kunstseide und Acetatwerken du prince Henckell Donnersmarck à Sydowsane, près Stettin, et par la Société française de la viscose à Arc-la-Bataille, près Dieppe ; en Belgique et en Suisse quelques fabriques sont en construction. En plus, la soie artificielle dite astraline est fabriquée d'après le procédé de la Société de dynamite Nobel.

La Société hongroise de soie artificielle, fondée à Sarvar en 1905, exploite le procédé Chardonnet et est montée pour une fabrication journalière de 800 kilogrammes avec un personnel de 500 ouvriers.

La soie artificielle s'emploie en assez grande quantité en Amérique. L'importation en 1902 a été de 214.781 livres, valant 459.253 dollars, en 1903 de 366.647 livres, valant 788.399 dollars et en 1904 de 538.602 livres, valant 1.125.565 dollars.

D'après des chiffres donnés au Congrès de Turin, la production totale de la soie artificielle aurait été, en 1905, de 2 à 2 millions et demi de kilogrammes contre 1.400.000 en 1904.

En ce qui concerne la **soie naturelle**, on citera l'étouffage des cocons par le froid. On les laisse durant un mois exposés à une température de 8°. L'avantage de ce procédé est que les cocons se dévident beaucoup mieux.

La Société anonyme des filatures de Chape a bre-

veté un procédé de traitement des déchets de soie renfermant des corps gras. On combine à cet effet deux traitements, qui se font consécutivement. D'abord on extrait les corps gras au sulfure ou au tétrachlorure de carbone, et on dégomme ensuite comme d'habitude. La soie devient de qualité supérieure, par le fait que le dégraissage préalable favorise le dégommage complet et on récupère les corps gras en distillant le dissolvant (B. F. 349946).

La Société Schmid frères (B. F. 345173) décreuse la soie grège en la traitant par de la mousse de savon, produite par l'air comprimé.

Comme au décreusage les fils de soie se raccourcissent, on ne peut faire cette opération sur cops, car, par suite du raccourcissement des fils, la pénétration de la liqueur est rendue difficile. Mais si la soie est enroulée sur les bobines en même temps que du coton, du lin, de la laine, etc., l'ensemble reste perméable pour la liqueur, et là on peut opérer le décreusage.

La fibroïne de la soie peut être transformée en peptone. Un brevet français de la A. G. fur Anilinfabrikation, n° 355805, donne à cet effet le procédé suivant. On dissout 8 parties de fibroïne bien sèche dans 50 parties d'acide sulfurique à 80 p. 100, en maintenant la température au-dessous de 25°. Au bout de trois jours la réaction est si complète que l'alcool ne donne plus de précipité. On ajoute alors 10 parties de glace et 30 d'eau, neutralise avec 15 parties de carbonate de chaux et fait bouillir. Le précipité est éliminé par filtration et on évapore la liqueur dans le vide.

En ce qui concerne la *charge des soies*, le brevet français de Bussy renferme des perfectionnements ; au lieu d'étain, il emploie les sels de magnésium, fer, chrome, zinc, manganèse, plomb, baryum, strontium ou calcium. L'étain serait remplacé par un traitement au sulfoléate ou à l'oléate, qui forment des précipités solubles avec les sels précités. On peut employer les acides gras concurremment avec les acides silicique et phosphorique. On imprègne la soie de la solution d'un oléate, passe dans un bain froid ou chaud renfermant un sel d'un des métaux indiqués, et lave; on donne ensuite un passage en phosphate ou silicate de soude et lave. Pratiquement les résultats de cette méthode n'ont pas été satisfaisants : la charge obtenue n'est pas solide aux acides et au savon, et la soie perd de ses propriétés de toucher et de craquant.

F.-W. Lerondier (B. F. 339245) prétend arriver à charger la soie par un simple passage au sel d'étain, tandis que, dans le procédé ordinaire, chaque passage en phosphate de soude et silicate de soude est précédé d'un passage en bichlorure d'étain. A cet effet il donne des passages alternatifs en silicate de soude et sel de zinc.

Fr. Jocken (B. amér. 792218) passe la soie, chargée avec des sels métalliques, en bain faiblement alcalin de caséine et de phosphate de soude, pour empêcher les dépôts cristallins qui se forment entre les particules de la fibroïne. On peut aussi employer les albumines d'œufs et de sang. Le brillant de la soie n'est soi-disant pas altéré par ce traitement.

On n'arrivait pas autrefois à produire *sur soie un noir campêche*, sans mordancer au préalable en fer. Récemment on est parvenu à produire un noir campêche sans fer ou avec très peu de fer, grâce à la charge en phosphate d'étain ou en silicophosphate d'étain. D'après le brevet américain de J. Weidmann, la soie est chargée à l'étain, lavée à l'eau acide, puis passée en pyrolignite de fer, lavée et enfin introduite dans un bain de cachou, où l'on a déjà manœuvré plusieurs parties mordancées en fer, mais qu'on a renforcé avec une solution fraîche de cachou et la quantité convenable d'extraits de campêche et de bois jaune, et chauffé à 70°. On passe ensuite en savon renfermant du campêche et donne l'avivage ordinaire.

Pour teindre la soie grège en noir bleu, d'après le brevet anglais de J.-A. Strup, on la mordance comme d'habitude avec étain, phosphate et silicate, mais sans addition d'autres sels, puis passe en bain de fer et en bain de cachou. On fait alors bouillir successivement, avec des solutions de bichlorure d'étain, de phosphate de soude, ou bien de carbonate ou de silicate de soude, jusqu'à obtenir le poids voulu. Après chaque passage en phosphate ou silicate, on peut donner un bain de sulfate de zinc ou d'alumine. La soie entre alors dans le mordant pour noir, composé de cachou, campêche et bois jaune, et est teint à la fin en campêche et savon.

D'après Carsteanjen (D. R. P. 163322) on empêche la décomposition des solutions de chlorure stannique en y ajoutant du sulfate de soude. A 2 parties de chlorure stannique à 50° B. on ajoute une partie de sulfate de soude. Le pouvoir chargeant d'une semblable solution à 30° B. est le même que celui d'une solution de chlorure stannique pur à 30° B.

F. During a cherché à rendre pratique la charge de la soie aux sels de plomb. La soie cuite est traitée, trois heures, avec une solution à 30° B. de nitrate de plomb : on l'exprime, la lave, la passe dans un bain faible de gélatine, puis encore dans un bain de nitrate de plomb. L'éclat et le toucher de la soie se trouvent altérés.

Le mordançage des soies avec des solutions métalliques, pour la teinture avec les colorants à mordants, se pratique ordinairement en les plongeant une nuit dans le bain de mordançage. Le procédé n'est pas amélioré par l'ébullition de ce dernier, car la soie perd alors son brillant, ce qui se produit du reste un peu même à froid. Mais cet inconvénient disparaît presque, si l'on mordance à 20°-50° avec le nitrate ou l'alun de fer, le sulfate d'alumine, le nitrate ou l'acétate de chrome et le chlorure de titane. Si l'on va à 65°, le bain se trouble et la soie perd de son brillant.

On sait que les charges au silicophosphate d'étain altèrent la fibre de la soie. Parmi les procédés employés pour combattre cette altération, on citera celui de Meister, qui consiste à ajouter des sulfocyanates au bain acide d'avivage. La soie fortement chargée au silicophosphate d'étain, et qu'une exposition de quinze jours au soleil aurait complètement détruite, devient complètement résistante par ce traitement. Le brevet français 347689 de la *Societa anonyma cooperativa per la stagionatura et l'Assagio delle sete et affini* a le même objet. Des organsins chargés à 30 p. 100 au-dessus du pair et teints sont divisés en deux parties. La première est traitée par une solution de sulfocyanate d'ammoniaque, légèrement acidulée à l'acide sulfurique. Après dix jours d'exposition à la lumière, la résistance à la rupture et l'élasticité sont représentées pour la seconde partie par 43 grammes et 57 grammes, le second pour la première par 63 grammes et 135 grammes.

La Société sino-allemande pour l'industrie de la soie est arrivée à ouvrir à Tsingtau un marché de soie tussah, comme il n'en existait pas. Des pro-

cédés ont permis d'augmenter l'éclat et l'égalité des fils. La filature de Tsingtau comprendra des bâtiments pour emmagasiner 200 millions de cocons : avec 2.000 ouvriers, elle est en mesure de fournir par an 56.000 kilogrammes de soie.

Quelques chiffres intéressants se trouvent dans un article sur l'avenir de l'industrie de la soie en France. En 1894, le plus bas prix pour une bonne qualité de soie française fut de 35 francs le kilogramme. En janvier 1902, la grège Cévennes extra était à 47 fr. 54. Des 15 millions de kilogrammes de soie produits par le monde entier, 11 millions proviennent de l'Asie. La France ne produit que 700.000 kilogrammes et comme la demande totale est de 3 millions de kilogrammes, l'importation monte à 2.300.000 kilogrammes.

D'après J. Villard, la matière colorante de la soie de Yamama, c'est-à-dire de la soie du bombyx Yamama de la Chine et du Japon, n'est pas identique à la chlorophylle.

Récemment, le Oel Union Gesellschaft de Vienne a mis en vente un nouveau produit pour *l'ensimage* des laines, sous le nom de *spiccolit*, qui s'émulsionne directement avec l'eau, sans addition d'ammoniaque.

F. Singer et la Branford Dyers Association recommandent, pour l'huilage des laines et autres fibres animales, destinées au peignage et à la filature, l'emploi de l'acétine, de la diacétine et de la triacétine, avec addition éventuelle de glycérine.

Parmi les nouveaux procédés de *carbonisage de la laine*, on citera l'emploi du bisulfate de soude, qui ramollit complètement les parties végétales, sans qu'elles se colorent. C'est un grand avantage dans le cas de marchandise blanche ou de nuance claire, car celle-ci se salit souvent, quand on carbonise à l'acide, au contact des résidus du carbonisage.

Le carbonisage à sec emploie le gaz acide chlorhydrique, que l'on fait agir sur la laine, dans des cylindres en tôle tournant autour de leur axe : l'opération est terminée au bout de trois quarts d'heure à une heure. Après avoir enlevé l'acide chlorhydrique par un courant d'air, on chauffe encore 2 heures à 90°-110°.

Pour enlever les parties végétales carbonisées des tissus, on emploie un appareil où passe directement la marchandise, au sortir des fours à carboniser. Elle est tirée entre 3 plaques fixes et 2 plaques mobiles, qui émiettent les parties carbonisées, qu'on élimine par battage.

H. Spencer (brev. am. 786721) a trouvé un procédé pour retirer la cellulose de la ramie et autres fibres, comme le jute, le lin de la Nouvelle-Zélande, etc., qui sont imprégnées de cutose, vasculose et autres matières gommeuses. On traite les fibres brutes, où ces matières sont à l'état de sels de calcium, avec une solution à 10 p. 100 d'aluminate de soude, à 94° et sous pression. Celle-ci est diminuée peu à peu, et l'air inclus dans les fibres s'échappe et permet la pénétration de la lessive. On donne un second passage en aluminate en portant, par l'arrivée de vapeur, la pression à 4 atmosphères. Les sels de calcium passent à l'état de sels de sodium, et il se forme de l'aluminate de calcium. On lave et soumet la masse à l'action de l'acide carbonique, qui achève la décomposition de l'aluminate que contiennent encore les fibres et précipite l'alumine. On lave bien et élimine le reste de l'alumine hydratée par la soude étendue.

Pour rendre *imperméables* les fibres textiles d'étoffes qui servent à l'emballage de corps facilement volatifs, comme les essences, F. Durschell et L. Witte (B.F. 348108) emploient le procédé suivant : 40 kilogrammes de terre à porcelaine sont mélangés avec 2 kilogrammes d'oxyde de plomb et 3 kilogrammes de glycérine. On y ajoute une solution de 50 kilogrammes gélatine, 10 grammes acide salicylique, 500 grammes alun et 2 kilogrammes de sel.

On chauffe un certain temps, laisse refroidir et ajoute 200 grammes de chromate d'ammoniaque. L'étoffe imprégnée de cette préparation est passée dans un bain de tannin, puis dans un bain d'alun de chrome.

On arrive aux mêmes résultats avec le procédé de R. Grimoin-Sanson (B. F. 345298), qui emploie le liège pulvérisé pour recouvrir les tissus en question. Le liège pulvérisé est chauffé dans un autoclave avec un mélange de 100 parties d'essence de térébenthine, 20 de benzène, 10 de glycérine, pendant 2 heures, sous pression, à 65°, puis séché et pulvérisé. On imprègne le tissu avec une partie d'une solution de 5 parties de gélatine, 3 de bichromate de potasse et 1 de bichromate d'ammoniaque, dans 100 parties d'eau, puis avec 3 à 4 parties d'une solution renfermant 10 parties d'éther de pétrole, 5 de gomme para, 3 d'alcool, et enfin on répand à la surface le liège au moyen d'un pulvérisateur. On sèche, presse et recouvre de talc.

Des essais comparatifs avec divers isolants, où l'on a employé des fibres diverses, ont montré que le meilleur isolant pour les tuyaux de vapeur se compose de couches alternatives de feutre, de poils et d'amiante : l'action de cet isolant doit être lié à la présence de l'air emprisonné dans le feutre.

Des essais ont été faits pour introduire dans l'industrie *de nouvelles fibres végétales*. On citera la *drahtgros*, qui appartient au genre Carex et s'emploie pour faire des cordes et des nattes. Le Mexique donne une sorte de chanvre provenant de la plante chivinilla. Le *kapok*, qui s'emploie dans un but prophylactique et aussi pour la confection de câbles, filets, courroies, etc., provient aussi du Mexique.

R.

SOIES ARTIFICIELLES (Sur la caractérisation qualitative et quantitative des), par MM. **M. SAGET** et **C. SUVERN** (*Bull. Soc. d'encouragement*, 1906, p. 540).

La caractérisation et la différenciation des diverses soies artificielles est une question toute à l'ordre du jour, depuis pas mal de temps. On nous promet une diminution dans la consommation des soies artificielles ; le soussigné ne le croit pas. La question technique et la question économique sont, il est vrai, différentes, et dans de la soie artificielle, en particulier, des combinaisons de sociétés ont étrangement altéré le côté économique et porté au premier plan des apparences qui ne correspondent nullement à la réalité. Le point de vue technique s'impose, c'est que l'industrie des soies artificielles nous a doté de fibres nouvelles, qui ont des qualités spéciales, et dont l'avenir est assuré, si l'on se borne à leur demander ce qu'elles peuvent donner, ce qui e t déjà beau. Les problèmes qui se rapportent à leur analyse restent donc des actualités et nous croyons utile de citer à ce sujet, à titre documentaire, quelques indications extraites d'un très intéressant article sur l'*Analyse des fibres textiles* que M. Saget

publie dans le numéro d'avril de l'*Industrie textile*, p. 144.

L'essor considérable pris par l'industrie de la soie artificielle, dont la consommation égale déjà le cinquième de celle de la soie naturelle pour les tissus mélangés de soie naturelle ou de coton, l'expiration et leur mise dans le domaine public des derniers brevets, pris il y a une quinzaine d'années, donneront à cette question une importance toute d'actualité.

Les soies artificielles sont obtenues par dissolution de substances appropriées (généralement cellulose ou gélatine) dans certains réactifs, et reprécipitation ou coagulation sous forme de fil. Vues au microscope, les soies artificielles présentent à peu près le même aspect que la soie naturelle : c'est un fil régulier sans structure, présentant souvent quelques bulles d'air internes et individuelles ; la section est irrégulière et anguleuse.

Les soies artificielles ont moins de souplesse au toucher que la soie naturelle ; et à l'oreille, elles ne font pas entendre le cri spécial à la soie. Elles sont moins résistantes, mais ont plus d'élasticité ; elles augmentent généralement jusqu'à 15 p. 100 de leur longueur avant de se rompre.

Les soies artificielles, quelles qu'elles soient, se gonflent dans l'eau : mais, par contre, elles se contractent dans l'alcool ou la glycérine.

On distingue les soies artificielles obtenues en partant de la cellulose et celles obtenues en partant de la gélatine. En premier lieu, celle de Chardonnet, obtenue par nitrification de la cellulose, dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther, et coagulation par évaporation du dissolvant à l'air, d'où le nom de *soie au collodion*, ou bien encore obtenue par nitrification, mélange avec de la gélatine, dissolution dans l'acide acétique, puis coagulation dans une solution de sublimé. Après l'opération, le fil obtenu, qui est de la nitrocellulose, est dénitrifié ; mais cette dénitrification n'est jamais complète, de sorte que la soie obtenue renferme toujours de petites quantités d'azote nitrique, environ 0,2 p. 100, que l'on peut facilement mettre en évidence, en traitant un échantillon par une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique : la soie Chardonnet se colore très faiblement en bleu.

C'est la présence de petites quantités d'azote dans la fibre Chardonnet qui la rend facilement combustible. Pour annihiler cette influence de l'azote, on y ajoute du phosphate d'ammoniaque, que l'on peut d'ailleurs retrouver à l'analyse chimique.

La soie Chardonnet ou au collodion se dissout dans l'acide sulfurique concentré, dans l'acide chromique à froid. L'acide chlorhydrique concentré est sans action à froid, mais il détruit la fibre à chaud. Par l'acide acétique concentré elle se dégonfle légèrement. La soie Chardonnet se gonfle également dans les alcalis concentrés, mais ne se dissout pas ; dans le réactif de Schweizer elle se gonfle, puis se dissout. Par l'iode et l'acide sulfurique on a une coloration bleu pur ; par les réactifs de Vétillard, on obtient une coloration rouge devenant bleue après lavage ; par le chlorure de zinc iodé, une couleur bleu violacé. La soie Chardonnet se dissout à froid dans le réactif de Millon.

Les soies à la cellulose pure sont celles obtenues par dissolution de la cellulose dans l'oxyde de cuivre ammoniacal, ou dans le chlorure de zinc, et coagulation dans l'eau froide ou dans de l'eau légèrement acidulée ; et celles obtenues par traitement de la cellulose par la soude caustique, puis solution dans le sulfure de carbone, et coagulation de la solution visqueuse par la chaleur ou certains sels métalliques. Cette dernière est la *soie viscose*.

Les soies à la cellulose pure ne renferment aucune trace d'azote ; elles sont peu combustibles. Avec l'acide sulfure concentré, elles deviennent transparentes et se dissolvent rapidement dans l'acide chromique à froid. Les acides chlorhydrique et nitrique sont sans action à froid, mais détruisent complètement la fibre à chaud. Par les alcalis caustiques, les soies à la cellulose pure se gonflent, mais elles ne ne se dissolvent pas et se colorent en jaune ; elles se gonflent lentement, mais sans se dissoudre, dans le réactif de Millon ; avec l'iode et l'acide sulfurique, elles se colorent en bleu pur, tandis que les réactifs de Vétillard ne donnent aucune coloration : le chlorure de zinc iodé les colore en gris bleuté.

La soie à la gélatine, préparée en partant d'une solution de gélatine dans l'acide acétique et coagulation de la gélatine par une solution de tannin, par calcination, se comporte comme la soie naturelle, en laissant dégager une odeur cornée et des vapeurs alcalines (tandis que les soies à cellules brûlent sans odeur et dégagent des vapeurs acides).

La soie à la gélatine se dissout rapidement dans les acides et dans les alcalis caustiques. Elle ne se dissout pas dans la liqueur de Fehling, mais elle se colore en violet ; traitée par l'iode et l'acide sulfurique, elle donne une coloration jaune plus ou moins brune, tandis que par les réactifs de Vétillard on obtient une coloration rouge disparaissant après lavage ; le chlorure de zinc iodé donne une coloration jaune.

La caractérisation quantitative d'une soie artificielle est un problème plus délicat à résoudre que celui de sa caractérisation qualitative. L'étude un peu détaillée et comparative de l'action des différents réactifs sur les soies naturelles et artificielles donnera quelques indications qui peuvent être utiles, spécialement en ce qui concerne l'action d'une solution alcaline de sulfate de cuivre glycériné, d'une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre ou de nickel, de la liqueur de Fehling, enfin le dosage de l'azote.

L'ouvrage de M. Carl Suvern, contient un intéressant chapitre sur l'action des réactifs suivants : soude concentrée et soude à 40 p. 100 ; solution de chlorure de zinc ; solution alcaline de sulfate de cuivre glycérinée ; solution ammoniacale d'oxyde de cuivre ; solution ammoniacale d'oxyde de nickel ; acide nitrique concentré ; acide chromique ; réactif de Millon ; solution d'iode dans l'iodure de potassium ; sulfate de diphénylamine ; sulfate de brucine.

1° *Potasse caustique concentrée.* — Elle dissout la soie brute chinoise à basse température, la soie tussah à l'ébullition seulement. Les soies artificielles résistent bien au contraire, surtout la soie de Lehner et celles de Pauly. On n'observe avec cette dernière qu'un léger gonflement avec une coloration jaunâtre plus ou moins intense.

2° *Potasse à 40 p. 100*, c'est-à-dire 396 gr. 6 de KOH par litre. — Elle attaque énergiquement la soie grège de Chine, à la température de 65° ; à 85° la solution est complète ; la soie tussah gonfle à partir de 75° et se dissout complètement à 120°. Avec les soies artificielles, on observe un gonflement dès la température ordinaire, elles se colorent plus ou moins en jaune, mais ne se dissolvent pas, même à 200°. La soie artificielle de Pauly résiste mieux que les

autres échantillons de soie Chardonnet ou Lehner.

3° *Chlorure de zinc en solution aqueuse à 600 grammes par litre.* — Ce réactif donne une solution claire avec la soie de Chine, après chauffage à 120°; pour la soie tussah, la dissolution n'est complète qu'à 135°. Les soies artificielles résistent mieux. La soie Chardonnet, Besançon, est complètement dissoute à 140°; la soie Chardonnet, Spreitenbach, à 145°; la soie Lehner, à 140°; la soie Pauly, à 180°.

4° *Solution alcaline de sulfate de cuivre glycérinée*, obtenue en dissolvant 10 grammes de sulfate de cuivre dans 100 centimètres cubes d'eau, ajoutant ensuite 5 grammes de glycérine pure et assez de potasse caustique à 40 p. 100 (10 centimètres cubes environ) pour redissoudre le précipité d'oxyde qui se forme tout d'abord. Ce réactif dissout la soie grège de Chine à la température ordinaire, en moins d'une demi-heure; il n'attaque que très faiblement la soie tussah, et pas du tout les soies artificielles.

5° *Solution ammoniacale d'oxyde de cuivre*, obtenue en dissolvant dans de l'ammoniaque concentrée de l'oxyde de cuivre fraîchement précipité, lavé et essoré. Ce réactif dissout en partie la soie grège de Chine, en laissant un résidu gélatineux ne présentant aucune structure fibreuse au microscope. La soie tussah n'est pas attaquée, il en est de même pour les soies artificielles.

6° *Solution ammoniacale d'oxyde de nickel*, obtenue comme précédemment avec de l'oxyde de nickel précipité. La soie grège de Chine se dissout dans ce réactif dès la température ordinaire, en donnant une solution bleue. La dissolution est complète à la température de l'ébullition. La coloration bleue, qui disparaît par la chaleur, reparaît quand on ajoute de l'acide chlorhydrique, sans rendre acide cependant. Si on acidifie fortement, la liqueur passe au violet clair, en même temps que la soie dissoute se sépare en flocons blancs. La soie tussah et les soies artificielles ne sont pas attaquées par le réactif, même à l'ébullition.

7° *Liqueur de Fehling.* — *a*) 69,29 de sulfate de cuivre cristallisé dans 1 litre d'eau.

b) 173 grammes de tartrate de soude et de potasse + 400 centigrammes d'eau + 100 centimètres cubes de soude contenant 51 gr. 6 de NaOH.

On prend un volume égal de chaque solution et on double le volume obtenu avec de l'eau.

Ce réactif dissout facilement la soie grège de Chine à l'ébullition, plus difficilement la soie tussah. Au contraire les soies artificielles ne sont pas modifiées du tout.

8° *Acide nitrique concentré.* — Il attaque à froid la soie grège de Chine, et plus rapidement encore la soie tussah. Les soies artificielles ne se dissolvent que lentement à froid, mais rapidement et complètement à chaud.

9° *Acide chromique à* 20 p. 100. — Les différents échantillons se dissolvent complètement à chaud, c'est la soie tussah qui résiste le plus longtemps.

10° *Réactif de Millon*, donne une coloration violette avec les soies naturelles; avec les soies artificielles il ne se produit aucune modification même à l'ébullition.

11° *Solution d'iode, dans l'iodure de potassium*, donne une coloration brune avec les soies naturelles, intense dans le cas de la soie grège de Chine, faible avec la soie tussah. Avec les soies artificielles, à l'exception de la soie Pauly, il se produit une coloration brune qui passe au bleu intense.

12° *Sulfate de diphénylamine*, donne une coloration brune, faible pour la soie grège, intense pour la soie tussah. Les soies Chardonnet et Lehner donnent une coloration bleue intense. La soie Pauly ne donne rien, ce qui indique par conséquent qu'elle ne contient pas de composés nitrés.

13° *Sulfate de brucine*, donne des indications de même ordre que le réactif précédent, c'est-à-dire coloration rouge avec les soies artificielles citées plus haut et rien avec la soie Pauly. Les soies naturelles donnent une faible coloration brune.

En dehors de ces réactions, les auteurs ont encore étudié *la saveur*, c'est-à-dire l'impression obtenue lorsque l'on roule, entre les dents et la langue, quelques fils tordus ensemble. Les différentes soies artificielles paraissent molles, tandis que la soie brute de Chine et la soie tussah paraissent dures et rugueuses.

La *détermination de l'humidité*, d'après la perte de poids à 99°, est plus élevée dans le cas de la soie artificielle, 10 à 12 p. 100 en moyenne. La soie naturelle ne perd que 8 p. 100 environ.

Après dessiccation à 99°, les soies artificielles absorbent un peu plus l'humidité que les soies naturelles.

La *perte de poids* à 200° est beaucoup plus élevée pour les soies artificielles, sauf pour celles de Pauly toutefois, qui n'atteint que 11,65 p. 100, alors que les soies naturelles perdent 11,15 et 11,21 p. 100.

La *détermination des cendres* ne donne pas d'indication. La quantité de cendres reste inférieure à 2 p. 100 dans tous les cas.

Le *dosage de l'azote*, au contraire, donne un renseignement de premier ordre : alors que les soies naturelles contiennent près de 17 p. 100 d'azote, les soies artificielles n'en contiennent que de très petites quantités. La soie Chardonnet, 0,15 p. 100 (Besançon) et 0,16 p. 100 (Spreitenbach). La soie artificielle, procédé de Lehner, 0,07 p. 100; celle de Pauly, 0,13 p. 100.

COTON SOFTENERS (Composition et propriétés des), par M. **F. BURNHAM** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1906, p. 295).

Les *cotton softeners*, ou adoucissants du coton, peuvent être définis comme des substances destinées à diminuer ou à empêcher le durcissement des fibres à la suite de la teinture. En général, les produits commerciaux sont composés d'eau, de savon et d'huile et peuvent être considérés comme une émulsion d'huile dans une solution concentrée de savon.

Ils peuvent renfermer d'autres corps, mais qui, à l'exception de la glycérine, ne servent qu'à les falsifier, par exemple du silicate de soude, de la résine, de l'amidon, de l'argile.

Les savons de soude et ceux de potasse sont employés suivant les propriétés qu'on veut communiquer au produit. Le savon de soude se recommande par son bas prix et, s'il est employé avec une huile à point de fusion peu élevé, il donne de très bons résultats, surtout s'il y a en présence beaucoup de glycérine, qui doit augmenter l'hygroscopicité de la fibre. La dureté des savons de soude donne aussi un certain corps à la fibre. Mais, d'une manière générale, les produits renfermant un savon de soude ne sont pas aussi actifs que ceux qui renferment un savon de potasse : cela tient à ce que le savon de soude a une tendance à sécher et par conséquent à rendre dur le toucher de la fibre. Un avantage des savons

de soude est que, par suite de leur état solide, ils forment une couche protectrice sur l'huile entrée dans la fibre, et empêchent le rancissement. Les savons de potasse qui sont mous et déliquescents sont généralement préférés, mais beaucoup d'huiles ayant une tendance à rancir, le nombre de celles qu'on peut employer avec les savons de potasse est plus limité qu'avec les savons de soude. Le choix de l'alcali du savon dépend beaucoup de celui de l'huile employée. Les huiles minérales et de poisson sont forcément exclues : les premières ne se saponifiant point et les secondes à cause de leur odeur et de leur viscosité.

Les huiles animales et végétales offrent de vastes ressources. Les huiles d'olive, de coton, de maïs, de tournesol, de palme, de coco peuvent être employées. Le suif de bœuf ou de mouton, le saindoux, l'huile de suif, l'huile de lard sont de bons produits animaux. Le choix d'une huile convenable dépend de son prix, du point de fusion, de l'absence de tendance à rancir et de la non-présence de matières non saponifiables et d'hydroxyacides.

Comme le but à atteindre est de produire un bon toucher, les diverses sortes de fils demandent un traitement légèrement différent. Les fils de qualité inférieure, pour lesquels la dépense doit être modique, seront traités avec un savon de soude. Les fils peu tordus et les fils à soie courte, à qui il faut donner du corps, seront traités aussi avec un savon de soude. Les fils fins fortement tordus et ceux qui auront subi une teinture particulièrement dure, exigent du savon de potasse. Les proportions en eau, savon et huile, doivent être aussi réglées ; de l'eau en quantité suffisante pour dissoudre le savon et autant d'huile que la solution de savon peut en émulsionner. Dans la majorité des softeners commerciaux il y a un excès d'huile qui se sépare dans le bain et occasionne souvent des taches.

On peut employer deux méthodes de préparation. La première consiste à ajouter une solution chaude d'alcali caustique à une quantité d'huile supérieure à celle qu'exige un savon neutre, et à faire bouillir, en remuant bien. La seconde consiste à faire un savon, à le dissoudre dans l'eau chaude, à ajouter la quantité d'huile convenable, et à faire bouillir, en remuant. Avec la première méthode, il est évident que l'acide gras combiné et l'huile libre sont de même sorte. Avec la seconde méthode il est possible d'associer un savon fait avec une certaine huile à une huile différente (savon de palme et huile d'olive, par exemple). Un second avantage, c'est que l'huile libre de softener n'est pas bouillie aussi longtemps que dans le premier procédé.

Avec un savon de soude, il faut employer une huile à point de fusion peu élevé, comme l'huile d'olive. Avec un savon de potasse, on prendra une graisse plus ferme ou du suif. Ces corps sont aussi préférables, comme ayant moins de tendance à rancir.

Les meilleures proportions sont : 3 parties de savon sec, 1 partie d'huile libre et 7 parties d'eau. L'analyse d'un softener à la soude donne approximativement : eau 64,2 p. 100 ; savon sec 26,8 p. 100 ; huile 9 p. 100. Un softener à la potasse renfermera : eau 68,4 p. 100 ; savon 23,7 p. 100 ; huile 7,9 p. 100.

Comme on l'a indiqué, pour un softener de soude, l'huile d'olive est préférable comme huile libre ; mais pour la confection même du savon on a un grand choix de corps gras : l'huile de maïs, bon marché, est une très bonne huile pour savon, et peut aussi s'employer comme huile libre. L'huile de palme blanchie est généralement la base des savons de soude des softeners ; elle n'est pas supérieure à l'huile de maïs et au suif et coûte plus cher. L'huile de coton est inférieure à l'huile de maïs pour la préparation du savon et est actuellement d'un prix plus élevé.

L'huile de maïs peut s'employer pour les savons de potasse : on emploie avec, comme huile libre, un suif dur. L'huile de lard peut s'employer pour le savon : le suif de bœuf et aussi de mouton, quoique à un moindre degré, sont excellents pour la confection d'un savon bon marché ; le premier est le meilleur des corps à employer comme huile libre dans un softener à la potasse. On emploie aussi beaucoup l'acide sulforicinique ou huile pour rouge turc comme softener pour le coton ; il est excellent, mais trop cher.

En résumé, un softener pour coton renfermera : 7 parties d'eau, 3 parties de savon, 1 partie d'huile (huile d'olive ou de maïs si le savon est de soude ; suif ou lard, si le savon est de potasse).

ÉTOFFES ANCIENNES (*Leipz. Färber-Zeit.*, 1906, p. 149).

On a récemment découvert, dans la sépulture du Pharaon Thutmise IV, des étoffes égyptiennes, d'autant plus remarquables qu'elles représentent, dans l'état actuel de nos connaissances, les produits les plus anciens du tissage, puisqu'elles sont âgées d'au moins 3330 ans. On a trouvé en tout trois pièces, qui doivent provenir des habits de cour du Pharaon. Sur l'une, on remarque sept rangées de fleurs, parmi lesquelles de grandes fleurs de lotus et de petites fleurs de papyrus ; de plus, le nom du roi Aménophis II, un serpent, symbole indispensable des Pharaons, et une inscription de quelques mots en hiéroglyphes, « le dieu bon, le roi des rois ». Le dessin et les couleurs tranquilles et de bon goût concourrent à l'aspect absolument artistique de ce manteau royal.

Les tissus les plus anciens découverts en Europe proviennent de Crimée et datent de 400 ans avant J.-C. Les tissus égyptiens sont donc plus vieux d'au moins un millier d'années. Ils témoignent de l'état de perfection où se trouvait le tissage à l'époque du Pharaon Aménophis. Les métiers à tisser étaient certainement verticaux et le tisseur se tenait devant eux : on ne saurait expliquer autrement la finesse et la régularité du travail. L'art était arrivé à ce point qu'à certaines places, pour augmenter la beauté du travail, les fils sont tissés plus lâches, aux ailes des oiseaux par exemple. Les tisseurs égyptiens étaient à peine inférieurs aux tisseurs de notre époque, et les couleurs employées, en particulier les rouges et les bleus, sont encore aujourd'hui, après 3000 ans, d'un éclat incomparable. R.

PRODUITS CHIMIQUES

1° *Minéraux.*

PERMANGANATE DE MAGNÉSIUM (Le) comme oxydant, par MM. **A. MICHAEL** et **W. GARNER** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1906, p. 313).

Le permanganate de magnésium anhydre est un agent oxydant plus puissant que le sel de potassium : on le prépare au moyen de permanganate de baryum et du sulfate de magnésium. Il est insoluble dans

beaucoup de dissolvants organiques et ne donne de composés stables qu'avec l'acide acétique glacial et la pyridine. Il se dissout dans l'alcool méthylique qui est oxydé lentement : les alcools éthylique et propylique sont attaqués immédiatement. Les acétates de méthyle et d'éthyle le dissolvent aussi, et les solutions sont assez stables.

On l'emploie surtout en solution dans l'acide acétique glacial, car la pyricine a un remarquable effet d'inhibition sur son action. L'acide propionique et ses homologues supérieurs, les hydroxyacides et les cétonacides sont immédiatement détruits par le permanganate de magnésium. Les cétones aliphatiques sont immédiatement attaqués, tandis que le permanganate de potassium les attaque difficilement. Une solution de permanganate de potassium dans l'acétone peut être bouillie sans décomposition, tandis que l'acétone est immédiatement oxydé par le sel de magnésium. Même le benzène et ses dérivés peuvent être oxydés complètement en acide carbonique et eau, et les hydrocarbures aliphatiques, à partir de l'hexane, donnent les mêmes produits (*Amer. Chem. J.*, 1906, p. 267).

OXYGÈNE (Transformation de l') en ozone à haute température, et oxydation de l'azote (1), par MM. **F. FISCHER** et **F. BRAEMER** (*Berl. Ber.*, 1906, p. 940).

L'oxygène peut être transformé en ozone à haute température : le fait avait été soupçonné, sans être démontré d'une façon satisfaisante. L'ozone, étant endothermique, doit être plus stable à des températures élevées, et la rapidité de sa décomposition, quand la température baisse, ne rend pas compte du fait de sa formation, qui n'a pas été démontrée. Les auteurs ont soumis l'oxygène et l'air à de hautes températures, produites par voie chimique et par voie électrique en présence d'air ou d'oxygène liquide, de manière à refroidir rapidement les produits. Ils ont trouvé qu'il se forme de l'ozone pendant la combustion, dans le voisinage d'un filament de Nernst incandescent, de platine incandescent, ou de l'arc électrique.

La combustion et l'arc électrique, en présence d'air liquide, donnèrent naissance à de l'anhydride nitreux, mais le platine et le filament de Nernst ne donnèrent que de l'ozone. Les résultats dépendent de la température et du volume de l'espace gazeux.

Il ne se forme pas de peroxyde d'hydrogène pendant la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène liquide : il se produit de l'ozone, de sorte que la formation de celui-ci n'est pas due à la formation intermédiaire d'oxydes de l'azote ; dans l'arc et l'étincelle d'induction, l'action photo-chimique joue sans contredit un rôle dans la formation de l'ozone, mais ce n'est pas le cas avec le filament de Nernst ou le platine incandescent. Avec le filament de Nernst, on a obtenu une solution d'ozone dans l'oxygène liquide, de teneur 1 p. 100 environ.

R.

2° Organiques.

ANTHRAQUINONE (préparation industrielle de l') avec acide benzoylbenzoïque, par M. **G. HELLER** (*Zeits. angew. Chem.*, 1906, p. 669).

La préparation de l'anthraquinone se fait toujours en oxydant l'anthracène par l'acide chromique. Parmi les travaux synthétiques pour l'obtention des dérivés de l'anthraquinone, le plus important est la préparation, due à Friedel et Grafts, de l'acide o.-benzoylbenzoïque, par condensation de l'anhydride phtalique avec le benzène.

Liebermann a trouvé que cet acide, chauffé avec l'acide sulfurique fumant, se transforme en anthraquinone sulfonée. Puis Perkin a montré que l'acide cétonique se transforme d'abord en anthraquinone, qui se sulfone par l'action prolongée de l'acide sulfurique.

Le rendement en acide benzoylbenzoïque, d'après Pechmann, serait de 60 p. 100 de l'anhydride phtalique, ce qui correspond seulement à un rendement théorique de 40 p. 100.

En 1892, l'auteur a étudié le procédé, dans la fabrique Farbwerke de Hoechst. Le prix de l'aluminium avait sérieusement baissé et sa transformation en chlorure par l'action de l'acide chlorhydrique avait été trouvée par Stockhausen et Gatterman. Le prix de l'anhydride phtalique avait aussi extraordinairement baissé. Graebe et Ullmann étaient arrivés à élever le rendement de 40 p. 100, d'après Pechmann, à 85 p. 100, en employant pour 50 grammes d'anhydride phtalique 250 centimètres cubes de benzène et 70 à 75 grammes de chlorure d'aluminium. Enfin Haller et Guyot avaient poussé le rendement à 92 p. 100.

D'après des essais rigoureux, l'auteur avait établi que le chlorure d'aluminium n'agit pas au cas particulier comme catalyseur, mais que pour une molécule d'anhydride phtalique, il faut exactement une molécule de Al^2Cl^6, pour que le rendement soit quantitatif. Récemment (1905), Bœsecken a étudié les divers modes d'action du chlorure d'aluminium dans les synthèses. Il lui attribue la formule $AlCl^3$ et mentionne des réactions, où la présence de deux molécules est nécessaire. Mais depuis que E. Beckmann a établi que le poids moléculaire du bromure d'aluminium dans le brome bouillant correspond à une double molécule, il semble qu'il n'y a plus de raison de ne pas accepter les anciens résultats de Deville et Troost, ainsi que Friedel et Grafts, d'après lesquels le chlorure d'aluminium possède la formule Al^2Cl^6 aux températures peu élevées. Théoriquement, il est aussi plus vraisemblable que, dans la synthèse en question, il entre en réaction une molécule de chlorure plutôt que deux, car on ne connaît pas de combinaison de ce corps avec l'anhydride phtalique, tandis que, d'après Gustavson, une molécule de Al^2Cl^6 peut s'unir à 6 molécules d'hydrocarbure.

La préparation de l'acide o.-benzoylbenzoïque, donnée par l'auteur, est la suivante :

Dans une chaudière recouverte de plomb on met 1 kilogramme d'anhydride phtalique, 3 kilogrammes et demi de benzène et 1 kgr. 8 de chlorure d'aluminium. La chaudière close est munie d'un agitateur et d'un appareil à reflux et placée dans un bain-marie. On chauffe très lentement, en remuant la masse de temps à autre. Vers 30°, commence le dégagement d'acide chlorhydrique, qui augmente lentement et doucement et est régularisé par la température du bain-marie. La température augmentant, la masse s'épaissit et finalement devient assez dure pour arrêter l'agitateur. On chauffe de manière à atteindre 70° à l'intérieur de la chaudière, et reste à cette température, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ne soit plus que très faible.

(1) Voy. *Acide nitrique par l'azote de l'air* (*R. G. M. C.*, 1906, p. 112).

On enlève l'appareil à reflux, après refroidissement de la chaudière, et on ajoute très lentement 3 à 4 parties d'eau. La masse se réchauffe très fortement, et l'excès de benzène distille par le serpentin qu'on a adapté. Le composé d'aluminium décomposé par l'eau donne un produit jaune clair, que la chaleur liquéfie, et qui, par le refroidissement, se dépose au fond de la chaudière, sous forme d'un gâteau dur et compact.

La solution aqueuse renferme, dans le cas où la réaction est incomplète, l'acide phtalique inattaqué, que l'on peut récupérer par addition d'un acide. Mais si la réaction a été conduite comme on l'a indiqué, la transformation en acide benzoylbenzoïque est complète. Celui-ci est à l'état de sel difficilement soluble, qu'on fait bouillir, pour isoler l'acide, avec de l'eau et du carbonate de soude; il se dépose de l'alumine, qu'on élimine au filtre-presse, et qu'on lave jusqu'à ce que le liquide filtré ne se trouble plus par l'addition d'un acide. En ajoutant un acide à la solution chaude du sel de soude, l'acide benzoylbenzoïque se sépare à l'état d'huile incolore, qui cristallise presque immédiatement, sans renfermer d'eau de cristallisation. On le sort de l'eau acide, le sèche à 90° : il est alors complètement exempt d'acide phtalique, et ne renferme que 0,3 p. 100 de cendres.

Le rendement moyen est de 145 à 148 p. 100 de l'anhydride phtalique employé, soit 95 à 97 p. 100 de la théorie. La réaction n'utilise qu'une molécule de benzène et l'excédent est récupéré.

L'acide benzoylbenzoïque, $C^6H^3.CO.C^6H^4.CO^2H$, chauffé à 150° pendant une heure avec 5 à 6 parties d'acide sulfurique à 65°, est transformé quantitativement en anthraquinone pure. Pour préparer les acides anthraquinone-sulfoniques, il est inutile d'isoler l'anthraquinone : on peut d'abord condenser l'acide benzoylbenzoïque avec un peu d'acide sulfurique et augmenter la teneur en SO^3 par addition d'acide fumant, de manière qu'elle corresponde à la quantité d'eau formée par la condensation de l'acide benzoylbenzoïque en anthraquinone.

On peut enfin, pour la sulfonation, utiliser directement le sel d'aluminium de l'acide benzoylbenzoïque, qui se dissout facilement dans l'acide sulfurique et se transforme en anthraquinone par la chaleur. R.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE (Le) et le benzène(1), par M. **J. HIRSCH** (*Zeits. angew Chemie*, 1906, p. 685).

L'auteur met en parallèle les constantes calorifiques des deux dissolvants :

	Chal. de vaporisation.	Chaleur spécifique.	Point d'ébullition.	Poids spécifique.
CCl^4	50 cal.	0,2	76°	1,6
Benzène	80 —	0,5	115° (moy)	0,75

En partant de la température de 15°, 100 litres de tétrachlorure de carbone exigent 9.952 calories pour se vaporiser et les vapeurs, 225 litres d'eau à 15° pour être condensées ; pour le benzène, les chiffres correspondants sont: 9.775 calories et 220 litres. Le tétrachlorure de carbone étant trois fois plus cher que le benzène, et la perte du premier, pendant le dégraissage des os, étant plus du double de celle du second, le bénéfice accordé au tétrachlorure de carbone pour les primes d'assurances est plus que compensé, et l'emploi du benzène doit être considéré comme plus économique. (*Augsb. Seifens Zeit.* 1905, p. 799.) R.

(1) Voy. *R. G. M. C.* 1905, p. 171.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE (Le) dissolvant des corps gras, par MM. **STERN** et **O. BRUCKE** (*Zeits. angew Chem.*, 1906, p. 685).

Les avantages du tétrachlorure de carbone sont l'ininflammabilité, la meilleure condition des corps gras extraits, ainsi que des résidus, l'économie de vapeur et d'eau par suite du point d'ébullition peu élevé et de la faible chaleur spécifique, et, enfin, le fort pouvoir dissolvant. Ses inconvénients sont les suivants : l'établissement des appareils d'extraction est coûteux, parce que le tétrachlorure de carbone ne doit pas subir le contact du fer, et que les appareils doivent être intérieurement recouverts de plomb ou d'étain. Son prix est aussi élevé, et la différence de prix avec le benzène n'est pas compensée par son pouvoir dissolvant élevé.

L'emploi du tétrachlorure de carbone ne serait avantageux que pour les grandes installations, où la diminution des primes d'assurances est chose importante. Le genre de fabrication est aussi un élément à considérer: une fabrique d'huile, avec ses grandes provisions de graines, aura plus d'avantage à employer un produit peu inflammable, qu'une usine où l'on dégraisse les os, la matière première étant moins chère, peu dangereuse au point de vue du feu, et en moindre quantité.

Néanmoins, pour le dégraissage des os, l'emploi du tétrachlorure de carbone, au lieu de benzène, présentera de sérieux avantages. Le corps est aussi avantageux pour le traitement des matières premières humides. (*Chem. Revue*, 1905, p. 236 et 299.) R.

1. 4. ANTHRAQUINONE (Sur la), par M. **H. DIENEL** (*Berl. Ber.*, 1906, p. 926).

En faisant bouillir 6 à 7 heures, dans un appareil à reflux, l'α-anthrol en solution alcoolique, avec du nitrite de soude et du chlorure de zinc en solution aqueuse concentrée, il se produit deux dérives isomères (**1. 2**) et (**1. 4.**) du nitroso-anthrol, qu'on sépare facilement, grâce à la plus grande solubilité du sel de zinc du second dérivé. Le premier cristallisé dans l'alcool se présente sous forme d'aiguilles rouge brun ou orange, se décomposant à 200°, tandis que le dernier donne des aiguilles brillantes, brun vif, noircissant à 205° et fondant avec décomposition à 233°.

Par réduction on obtient les dérivés aminés correspondants, qui, oxydés, donnent les anthraquinones (**1. 2**) et (**1. 4**). Cette dernière cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fondant à 206°.

Par réduction, acétylation et oxydation, on arrive à la quinizarine, qui ne teint que faiblement les mordants. R.

MORDANTS

ANTIMOINE (Les composés d') pour fixer le tannin, par M. **W.-S. WILLIAMS** (*J. Soc. Chem. Ind.*, 1906, p. 357).

Parmi les différents corps capables de fixer l'acide tannique sur les fibres végétales, les composés d'an-

timoine sont de beaucoup les plus importants. Le choix à faire parmi eux dépend de diverses conditions : état de la fibre, filés ou pièces; application à la teinture ou au passage des pièces imprimées, etc.

Les essais de l'auteur ont été faits sur une machine à la continue et avec des tissus de coton, foulardés en tannin et séchés, dans le but d'établir le prix de revient et le rendement comme nuance.

Les premiers essais furent faits en prélevant de temps à autre des échantillons du tissu teint et du bain de teinture. Des différences furent constatées dans le poids des échantillons du tissu, et par conséquent dans leur teneur en tannin. Les variations dans la nuance semblèrent, dans la plupart des cas, plus grandes que celles du bain d'antimoine. L'analyse de celui-ci est longue et difficile, et il n'existe pas de méthode pour séparer l'oxyde d'antimoine réellement utilisé de celui qui se trouve combiné au tannin, mais en suspension dans le bain. Aussi l'auteur a-t-il adopté une autre méthode, qui consiste à épuiser graduellement le bain d'antimoine, en y introduisant successivement des échantillons de tissu préparé en tannin, et à teindre ceux-ci ensuite avec un excès d'un colorant basique. Des bains distincts étaient préparés avec les divers composés d'antimoine dans 750 centimètres cubes d'eau, de manière que chacun renfermât la même quantité d'antimoine. Le bain étant à 49°, on y introduisait successivement 10 grammes du tissu préparé en tannin : chaque échantillon restait dans le bain dix minutes, était exprimé, lavé et remplacé par un autre. Tous les échantillons (4 à 5) étant fixés, on les lavait bien et les teignait avec un excès de bleu méthylène ou d'un autre colorant basique. Pour un tissu préparé avec une solution de tannin à 60 grammes par litre, le bain d'antimoine renfermait 0 gr. 10 à 0 gr. 12 de fluorure d'antimoine à 75 p. 100, ou la quantité correspondante des autres composés. Comme témoin, un échantillon du tissu était manœuvré dix minutes dans l'eau distillée, rincé et teint avec les autres.

La détermination a été faite avec une solution titrée d'iode. Excepté pour les lactates, on s'est servi d'une solution d'amidon, l'iode lui-même faisant indicateur. Les résultats, sans être aussi rigoureux que ceux obtenus en poids avec l'hydrogène sulfuré, sont suffisamment approchés pour un but industriel.

Résultats des essais d'épuisement.

COMPOSÉ D'ANTIMOINE	QUANTITÉ employée	PRIX RELATIF	ÉCH. I	ÉCH. II	ÉCH. III	ÉCH. IV
Fluorure double 75 °/₀.	100	1,0	»	Pr. pleine.	1 2	Traces.
Tartre émétique. . . .	175	2.9	»	7 8	1 2	»
Emétique sodique. . .	175	»	»	7 8	1 2	»
Sel de Froelich	200	2.1	Nuances.	Pleine.	Traces.	»
Lactate solide	575	5.7	Pleines.	»	»	»
— liquide.	575	5.4	»	»	»	»
Antimoine	575	5,7	»	»	»	»
Oxalate double de potasse	525	»	»	Pr. pleine.	1'2	Traces.

Teneur en antimoine des divers composés.

COMPOSÉ D'ANTIMOINE	FORMULE	Sb^2O^3 CALCULÉ	TROUVÉ
Fluorure double 75 °/₀.	$NaF.xSbF^3$.	75,0	73,0
Tartre émétique	$K(SbO)C^4H^4O^6 + 1/2H^2O$.	43,4	42,75
Emétique sodique.	$Na(SbO)C^4H^4O^3 + 1/2H^2O$.	45,6	44,4
Sel breveté de Froelich	$SbF^3Na^2(SbO)(C^2O^4)^3 + x.H^2O$.	41,0	37,1
Lactate liquide	Sel acide de Na + ac. antimonyl-lact.	»	13,0
Antimoine	Id.	»	12,5
Oxalate double de potasse	$Sb(C^2O^4K)^3 + 6H^2O$.	23.7	28,6
Trichlorure	$SbCl^3$.	63,6	»
Trifluorure.	SbF^3.	80.4	»
Sel de Haën.	$SbF^3(NH^4)^3SO^4$.	47,0	»
Fluorure double 66 °/₀	$SbF^3.NaF$.	66,0	64,8

Les quantités employées de chaque composé correspondent à la même quantité de Sb^2O^3.

On voit que le premier échantillon est complètement fixé dans chaque bain : les nuances avec le sel de Froelich, l'antimoine et les lactates sont légèrement plus brillantes que les autres. Le second échantillon de ces composés prend une nuance pleine, et le troisième ne se teint plus : les deux premiers échantillons préparés en tannin ont donc épuisé le bain d'antimoine, ces composés étant plus facilement dissociables que les autres. Du reste, après le quatrième échantillon, aucun des huit bains employés ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré.

On pourra, de ces essais, tirer les conclusions suivantes :

Le pouvoir de fixation des composés d'antimoine essayés est proportionnel à leur teneur en oxyde d'antimoine.

L'antimonine et les lactates sont les composés le plus facilement dissociables, et, sous ce rapport, sont presque équivalents au fluorure double et à l'oxalate double d'antimoine. Le tartre émétique et le sel sodique correspondant cèdent leur antimoine très lentement. Dans la pratique, avec des bains continus, la nuance plus brillante obtenue avec les lactates n'est pas un avantage qui compense leur prix plus élevé, comparé à celui du fluorure.

Il ne faut pas oublier l'action nocive qui peut provenir de la mise en liberté de l'acide, surtout avec les fluorures. Dans ce dernier cas, l'auteur a

employé une petite quantité de sel de soude, mais ne saurait dire si cette addition a une influence sur le rendement final. Ces résultats ne concordent pas avec ceux de During, et le désaccord doit provenir de la différence de concentration des solutions employées, du temps de contact (During laissait ses échantillons une heure dans le bain à 60°) et, dans certains cas, du fait que la fibre mordancée en tannin n'avait pas été séchée avant d'être introduite dans le bain d'antimoine.

L'influence de l'action de l'acide mis en liberté des fluorures a été établie par l'essai suivant. On a foulardé 27.420 mètres de tissu, mesurant au kilogramme 21 m. 750, dans une solution de tannin à 27 grammes par litre, séché et passé en solution de fluorure double d'antimoine à la teneur courante : la cuve était continuellement renforcée avec une solution de même force, et servit durant huit heures de suite. Des échantillons du bain furent prélevés au commencement de l'opération et toutes les deux heures qui suivirent. Le premier fut ramené à renfermer 0 gr. 12 d'oxyde d'antimoine par litre et les autres furent réduits volumétriquement dans le même rapport. L'épuisement de ces bains fut fait sur 750 centimètres cubes, d'après la méthode précédemment décrite. On ne put constater de différence appréciable dans la puissance de fixation des divers bains, ni dans la vivacité des nuances obtenues. Les derniers bains étaient légèrement plus forts que ceux du commencement, mais cela doit être attribué à ce qu'on ajoutait plus d'antimoine au bain que la fixation du tannin n'en retirait.

De ces résultats il semble découler que les acides mis en liberté ne dépouillent pas la fibre du tannin et ne s'opposent pas à la combinaison de celui-ci avec les composés d'antimoine autant qu'on le pensait : leur action a été exagérée. Dans le cas de nuances très claires ou en présence d'un grand excès de composés d'antimoine acides, cette action peut devenir sensible, mais c'est un danger négligeable dans la pratique courante. R.

MATIÈRES COLORANTES

NOUVELLES MATIÈRES COLORANTES (Préparation de) se fixant au moyen de mordants métalliques, par MM. **POIRRIER** et **EHRMANN** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 69).

Certaines quinone-oxymes subissent une transformation lorsqu'on les condense sur elles-mêmes au moyen d'agents appropriés, ou lorsqu'on les condense avec des amides aromatiques ou des phénols. Par exemple :

1. La dinitrosorésorcine, qui donne, comme on sait, des laques vertes sur mordants de fer, se modifie complètement lorsqu'on la chauffe en milieu chlorhydrique avec de la résorcine. On chauffe pendant une heure au bain-marie un mélange de :

Dinitrosorésorcine	8	parties
Résorcine	30	—
Acide chlorhydrique	6	—

On coule dans 50 parties d'eau, on neutralise avec de la soude, et précipite le sel de soude de la matière colorante au moyen de sel marin. La couleur nouvelle donne des tons bruns jaunâtres sur mordants de fer, d'alumine et de chrome.

2. La mononitrosorésorcine, chauffée avec de l'aniline et de l'acide chlorhydrique, se transforme en une matière colorante teignant les mordants de fer en gris bleu et ceux d'alumine en bleu.

On chauffe pour cela :

Mononitrosorésorcine	7	parties
Aniline	10	—
Acide chlorhydrique	100	—

pendant une demi-heure au bain-marie, puis on coule dans de l'eau alcaline, on filtre et on précipite comme il a été dit plus haut.

3. En faisant bouillir la mono et la dinitrosorésorcine avec de l'acide chlorhydrique sans addition de phénols ou d'amines, il y a aussi une transformation, mais plus lente; elle conduit à des couleurs qui semblent être de la même classe que les précédentes, mais moins riches.

Ci-joint quatre échantillons sur bandes mordancées :

Ces couleurs teignent également la laine mordancée au chrome ou à l'alumine.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **CH. VAUCHER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 70).

Le pli cacheté n° 797 que vous avez renvoyé à mon examen comprend la préparation de nouvelles matières colorantes, par condensation de certaines quinone-oxymes avec des phénols ou des amines en milieu acide.

La réaction mentionnée en premier lieu consiste à chauffer au bain-marie de la dinitrosorésorcine, de la résorcine et de l'acide chlorhydrique; après avoir préparé le colorant qui en résulte, j'ai remplacé, d'une part, la dinitrosorésorcine par la nitrosodioxynaphtaline 2,7, et, d'autre part, la résorcine par l'acide pyrogallique. Ces dérivés présentent entre eux beaucoup d'analogies dans leurs applications; ils sont insolubles dans l'eau et facilement solubles dans les alcalis.

Par teinture sur mordants de fer, chrome ou alumine, ils donnent des tons brun jaunâtre.

La solution ammoniacale de dinitrosorésorcine (procédé de M. Félix Binder, *Bulletin* de décembre 1898, page 342), imprimée comparativement à celles de ces nouveaux composés, fournit des bruns supérieurs comme rendement.

J'ai essayé les solubilités de ces colorants dans l'alcool et le phénol, et remarqué : que celui de la dinitrosorésorcine, résorcine et acide chlorhydrique, était facilement soluble à froid dans ces dissolvants; que le produit résultant de l'action de la mononitrosorésorcine, aniline et acide chlorhydrique ne se dissolvait pas, même à chaud, et que le troisième dérivé n'était que peu soluble dans l'alcool ou le phénol.

Pour les trois réactions décrites dans le pli en question, mes essais confirment entièrement les résultats obtenus par les auteurs.

N'ayant pas trouvé d'antériorité au pli de MM. Poirrier et Ehrmann, je vous en proposerais l'insertion au *Bulletin*, suivi du présent rapport.

NOUVELLE MATIÈRE COLORANTE bleu sulfonée, pli cacheté déposé par MM. **A. POIRRIER** et **ROSENSTIEHL** (*Bull. Soc. ind. Rouen*, 1906, p. 44).

Nous prenons comme matière première l'acide

1 naphtalène 4.6 disulfonique (acide II de Dahl) et le tétraméthyldiaminobenzhydrol, que nous dissolvons en quantité équi-moléculaire dans l'acide sulfurique étendu d'eau au dixième ; et nous mettons le mélange en digestion au bain-marie. A mesure que l'hydrol disparaît, il se sépare de la liqueur un précipité blanc cristallin en quantité presque théorique.

Ce composé est un dérivé du diphénylnaphtylméthane sulfoné. L'analyse indique que ce composé est bisulfoné.

	Théorie.	Analyse.
Sodium.	8.28	8.01

Le dérivé monosulfoné eut contenu 4,84 de sodium.

Le composé est donc bien bisulfoné, et ce point a de l'importance. Car l'un de SO^3H étant incontestablement dans la position para, vis-à-vis de NH^2 de la naphtylamine, l'hydrol se trouve avoir agi à une place différente de la molécule naphtalique.

Il en résulte que notre leucobase présente une constitution bien différente de celle obtenue par le brevet français 225080 et les brevets allemands 76073 et son addition 80510.

Ces dernières leucobases en effet sont obtenues avec des dérivés d'α-naphtylamine sulfonée, mais ayant la place para-libre : l'hydrol a donc pu agir, ainsi qu'il le fait régulièrement dans ce cas, sur l'hydrogène en para, et fixer en cet endroit le carbone méthanique. Cela est si vrai, que quand les auteurs des brevets ci-dessus ont fait agir l'hydrol sur un acide trisulfoné, dans lequel la place 4 était occupée par SO^3H, ce dernier a été rejeté de la molécule (voir P. A. 76075) et le carbone méthanique s'y est substitué, de sorte que la leucobase n'était plus que disulfonée.

Par le fait donc que notre leucobase est para-sulfonée, elle présente une constitution bien différente de celle des leucobases actuellement connues.

Cette leucobase oxydée par les procédés habituels donne naissance à une matière colorante bleue, teignant la laine sur bain acide et non sur bain neutre ; ces teintures sont virées au vert par le carbonate de soude. Elles ne sont donc pas solides aux alcalis.

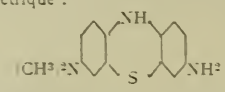
Sulfonation. — Notre leucobase étant peu soluble dans l'eau, nous l'avons sulfonée, en la traitant par 3 parties d'acide fumant au bain-marie. On obtient ainsi un nouveau composé, qui à l'état d'acide libre est soluble dans l'eau.

Oxydation. — Le sel de soude de notre leucobase (qui est pour le moins trisulfonée) est additionné de la quantité théorique de bioxyde de plomb ; et dans le mélange bien agité on verse peu à peu la quantité théorique d'acide sulfurique étendu. La matière colorante bleue se développe à mesure. On neutralise par le carbonate de soude et on précipite par le sel marin.

La matière colorante ainsi obtenue est solide aux alcalis ; elle teint la laine en bleu bien uni, qui ne se détache pas par le frottement, et qui résiste au savon et au foulon.

THIAZINES (Sur les), par MM. **R. GNEHM** et **F. KAUFLER** (*Berl. Ber.*, 1906, p. 1016.)

Le but des auteurs est de déterminer si les mercaptans et les di-sulfures de la série des thiazines ont les caractères de colorants soufrés. Ils ont préparé, comme corps intermédiaires, des dérivés amines : par exemple, l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le bleu méthylène enlève un groupe $N(CH^3)^2$ et le remplace par un groupe NH^2, donnant ainsi une diméthylthionine asymétrique. A cet effet, 5 grammes de chlorhydrate de bleu méthylène, exempt de zinc, furent chauffés cinq heures, en tubes scellés, à 140°-150° avec 20 à 30 centimètres cubes d'une solution alcoolique d'ammoniaque saturée. On obtient une masse cristalline brune, qui passe rapidement au bleu à l'ouverture du tube. Le composé a été isolé à l'état de pureté, en évitant l'accès de l'air ; il représente la diméthyleleucothionine asymétrique :



Le colorant bleu ainsi obtenu, par l'oxydation à l'air, est facilement soluble dans l'eau et passablement soluble dans les alcools éthylique et méthylique. L'addition d'un alcali fait virer la solution du bleu au rouge. En remplaçant l'ammoniaque par la benzylamine, la réaction est autre, et il se forme de la benzylaminotétraméthylethionine.

Pour préparer le mercaptan, on dissout 2 grammes de diméthylethionine dans 200 grammes d'eau, et ajoute 2 centimètres cubes et demi d'acide chlorhydrique et 0 gr. 5 de nitrite de soude, dissous dans très peu d'eau, en refroidissant le tout. Au bout d'une demi-heure, on ajoute une solution de 5 grammes de xanthate de potassium dans 300 centimètres cubes d'eau et on chauffe cinq heures au bain-marie. Il se forme un produit résineux violet foncé, composé d'un éther thiocarbonique du mercaptan de la thiazine : on filtre, sèche et traite par l'acide sulfurique, qui l'hydrolyse et donne naissance au mercaptan de la thiazine :

$$RS.CS.OC^2H^5 - H^2O = R.SH - COS + C^2H^5.OH$$

Le produit n'a pas été obtenu à l'état de pureté, mais il possède les propriétés caractéristiques d'un colorant soufré : il se dissout dans le sulfure de sodium, en donnant un leucodérivé, et teint le coton en bleu terne passablement foncé, tout à fait solide au lavage.

VERT MÉTHYLÈNE (Sur le), par MM. **R. GNEHM** et **E. WALDER** (*Berl. Ber.*, 1906, p. 1020).

L'action de l'acide nitreux sur une solution acide de bleu méthylène donne naissance à un corps vert bleuâtre, le vert méthylène, qui a été considéré, sans preuves concluantes du reste, comme un bleu méthylène nitré. Les auteurs ont préparé le nitrate du bleu méthylène en faisant réagir le nitrite de sodium sur une solution de bleu méthylène dans l'acide nitrique. Le nitrate fut transformé en bromhydrate, avec lequel on détermina la quantité d'hydrogène nécessaire à la réduction. Les résultats obtenus montrèrent que le vert méthylène est bien un dérivé nitré du bleu méthylène et non un dérivé nitrosé. R.

MATIÈRES COLORANTES (Sur la fluorescence des), par M. **J. FORMANEK** (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 142 et 164).

L'origine de la fluorescence a été, dans ces dix dernières années, l'objet de recherches suivies. R. Mayer a émis l'idée qu'elle est provoquée par l'action de certains groupes d'atomes, de forme cy-

clique, qui se trouvent entre des complexes d'atomes et en particulier entre des noyaux benzéniques : il les appelle *fluorophores*. Par exemple, la solution alcoolique de la fluorescéine, corps qui renferme le groupe :

est fluorescente, et celle de la phénolphtaléine, qui ne le renferme pas, est dépourvue de fluorescence.

D'après Hewitt, la fluorescence est liée à la tautomérie. Les composés tautomères prennent, sous une certaine forme, l'énergie lumineuse de certaines longueurs d'ondes et la renvoient sous une autre forme avec d'autres longueurs d'ondes, et cela produit la fluorescence. Cette propriété n'appartiendrait qu'aux composés tautomères symétriques. On a constaté des exceptions à ces deux règles.

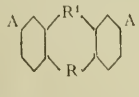
Les recherches de l'auteur sur les relations entre la constitution des matières colorantes et leur spectre d'absorption (1) l'ont mis à même de faire des observations nombreuses et précises sur la fluorescence. Pour les colorants du di- et du triphénylméthane, pour les couleurs du quinone-imide et celles d'acridine, il émet la règle que la solution alcoolique ou aqueuse est fluorescente, quand les colorants renferment un noyau hexagonal :

Ce noyau seul ne peut pas provoquer la fluorescence : il faut en plus la présence de deux groupes, ayant des carbones symétriques, en *para* vis-à-vis de l'élément ou du groupe d'atomes fondamental. Si les groupes auxochromes ne sont pas symétriques ou sont dans une autre position que la position *para*, les colorants présentent peu ou point du tout de fluorescence.

Les colorants dont les groupes auxochromes ont des OH, sont moins fluorescents que ceux dont les groupes auxochromes sont des NH^2. La fluorescence dépend aussi des propriétés des groupes substitués dans les groupes auxochromes. Plus on remplace d'atomes d'hydrogène des NH^2 par des groupes alkyle ou benzyle, et plus la fluorescence diminue. Les groupes éthyle affaiblissent plus la fluorescence que les groupes methyle. Les groupes méthyle liés directement au noyau benzénique et leur position influent aussi sur la fluorescence. Si les hydrogènes des NH^2 sont remplacés par des restes phényle ou tolyle, les colorants ne présentent de fluorescence dans aucun dissolvant. L'accumulation d'atomes de carbone dans les NH^2 des colorants diminue la fluorescence et la substitution de restes phényle et tolyle l'abolit complètement.

L'acétylation diminue ou supprime la fluorescence. Les halogènes substitués l'affaiblissent aussi : de même, les groupes NO^2.

On peut poser la règle suivante : en général, la fluorescence n'existe, en solution dans l'eau, l'alcool éthylique et l'alcool amylique, que pour les colorants qui peuvent être dérivés de la formule :



où R représente O, S ou N, où R_1 représente C ou N, en position *para* vis-à-vis de l'élément ou des groupes d'atomes fondamental, et autant que les hydrogènes libres des groupes NH^2 se sont substitués que par des groupes alkyle ou benzyle.

Au lieu de noyaux benzéniques, le colorant peut renfermer un noyau de naphtalène ou de phénanthrène.

Cette règle s'applique exclusivement aux matières colorantes, car les solutions de beaucoup de corps, qui ne sont pas des colorants et ne possedent pas la constitution fondamentale indiquée, comme les solutions éthérées de la quinoxaline ou les solutions alcooliques de l'oxycoumarol, du β-oxyanthranol, sont fluorescentes. Le fluorane, le xanthène et l'acridine, possèdent, en solution sulfurique, une fluorescence vert jaune, bien que ces corps ne renferment pas de groupes auxochromes. Dans ce cas, comme on le verra plus loin, la fluorescence est provoquée par le dissolvant et leur fluorescence dans l'acide sulfurique est une exception, car beaucoup d'autres corps à liaison cyclique, comme la thiodiphénylamine, l'anthracène, etc., ne sont pas fluorescents, dans l'acide sulfurique.

Différents colorants font du reste exception à la règle : la galléine, la gallocyanine DH, le prune pur, la coréine, la gallothionine, etc., ne sont pas fluorescentes. Par contre, le bleu neutre et l'écarlate d'induline, qui n'ont qu'un groupe auxochrome, sont fluorescents dans l'alcool éthylique. Le rouge de quinoléine, qui possède, vraisemblablement, une constitution analogue aux colorants du triphénylméthane, a une fluorescence rouge jaune très forte dans l'alcool, bien qu'il ne renferme pas de groupe auxochrome.

L'intensité de la fluorescence des matières colorantes dépend non seulement de leur constitution, mais encore du dissolvant et de la concentration de la solution.

Dans l'eau, les colorants sont moins fluorescents que dans les alcools éthylique et amylique.

Dans l'acide acétique concentré, les phtaléine, rosamine, pyronine, thiazine, oxazine et acridine sont fluorescentes, si leur composition n'est pas altérée par cet acide, autant que dans l'alcool éthylique. Un phénomène curieux, est la perte complète de la fluorescence des colorants en solution dans l'aniline

Les solutions concentrées de nombreux colorants, en particulier de ceux de la quinone-imide sont moins fluorescentes que les solutions étendues. Les molécules agglomérées en solution concentrée doivent vibrer moins facilement qu'en solution étendue.

Les acides minéraux étendus ne modifient pas la fluorescence dans certains cas : parfois ils la diminuent, parfois ils l'augmentent, mais ils ne la provoquent jamais. Les alcalis, potasse, soude, ammoniaque, agissent comme les acides : quand les colorants renferment des groupes hydroxyles, la fluorescence est augmentée, contrairement à ce qui se passe avec les acides.

Les conclusions de ce travail sont les suivantes

(1) *R. G. M. C.*, 1903, p. 193.

1° La fluorescence dépend de l'existence d'une liaison cyclique de deux noyaux benzéniques par deux éléments ou groupes d'atomes, se trouvant dans la position *ortho*.

2° La fluorescence dépend de la présence de deux groupes auxochromes, se trouvant placés symétriquement dans la position *para*, vis-à-vis de l'élément ou du groupe d'atomes fondamental.

3° La fluorescence dépend du caractère et des propriétés des groupes substitués directement dans le noyau benzénique.

4° La fluorescence dépend du dissolvant.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

HYDROSULFITES. — **Procédé de production des formaldéhydesulfoxylates et des formaldéhydehydrosulfites alcalins** [*J. Rohner*] (B. F. 362405, 13 janv.-23 juin 1906).

Le procédé repose sur la réduction de la combinaison formaldéhydée du bisulfite de sodium au moyen de poudre de zinc ou d'autres métaux finement divisés agissant d'une manière semblable, en présence d'acide oxalique, de préférence à la température de l'ébullition de l'eau. La réduction a lieu d'après le schéma suivant :

$$CH^2O.\,NaHSO^3 + Zn + \left|\begin{matrix} COOH & COO \\ COOH & COO \end{matrix}\right\rangle Zn$$
$$+ CH^2O.\,NaHSO^2 + H^2O.$$

Il se produit conséquemment, à côté du sel sodique, de l'acide formaldéhydesulfoxylique, uniquement de l'oxalate de zinc, insoluble. Après réduction, on n'a par conséquent qu'à séparer par filtration l'oxalate de zinc, insoluble, et l'on a immédiatement une solution pure de formaldéhydesulfoxylate de sodium. Par évaporation de cette solution, de préférence dans le vide, on obtient le formaldéhydesulfoxylate de sodium directement à l'état pur et avec les propriétés déjà décrites dans la littérature.

L'exemple suivant suffira pour expliquer plus complètement le procédé.

250 parties de bisulfite de soude à 25 p. 100 de SO^2 et 110 parties de formaldéhyde à 29 p. 100 sont mélangées ensemble. On obtient ainsi — avec une notable élévation de température — une solution de la combinaison formaldéhydée du bisulfite de sodium. A cette solution, on ajoute 110 parties de poudre de zinc (produit commercial) et chauffe le tout à l'ébullition. Ensuite on ajoute — par petites portions et en ayant soin de bien agiter — 126 parties d'acide oxalique cristallisé, de telle sorte que cette opération exige à peu près 50 minutes. Si pendant l'opération la masse ne reste pas elle-même en ébullition constante, on favorise la réaction par chauffage extérieur. Après introduction de l'acide oxalique, l'ébullition est encore prolongée pendant peu de temps, jusqu'à ce que la solution soit devenue parfaitement neutre. On sépare ensuite l'oxalate de zinc par filtration et la solution filtrée, claire et limpide, du formaldéhydesulfoxylate de sodium est évaporée dans le vide. Il reste un liquide incolore, sirupeux, qui se prend en cristaux au bout de peu de temps. Ces cristaux sont du formaldéhydesulfoxylate de sodium pur; 0 gr. 1 de ce produit exigea, pour son oxydation, en sulfate, 25 cmc. 8 d'une solution d'iode, étendue au dixième de la solution normale.

Au lieu du bisulfite alcalin, formaldéhydé, pur, on peut aussi employer, comme matière première, le mélange de ce bisulfite alcalin, formaldéhydé, avec du formaldéhydesulfoxylate alcalin, tel qu'on l'obtient par exemple par l'action de l'aldéhyde formique en solution aqueuse sur l'hydrosulfite de sodium suivant la formule :

$$2CH^2O + Na^2S^2O^4 + H^2O = CH^2O.NaHSO^3$$
$$+ CH^2O.NaHSO^2.$$

Production d'hydrosulfite - formaldéhydes [*Badische*] (B. F. 362447, 10 janv.-13 juin 1906).

Obtention d'un sel zincique très soluble de l'acide formaldéhyde hydrosulfureux, au lieu du sel peu soluble de l'ad. 4948 du B. F. 350607.

Ex. : Suspendre 357 kgr. 5 de zinc en poudre dans 2.000 kilogrammes d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 15 p. 100 et faire passer, en agitant vivement, du gaz sulfureux jusqu'à ce que le poids total ait augmenté de 640 kilogrammes. Il est bon de refroidir de manière que la température du liquide se maintienne à 20° environ; elle ne doit pas en tout cas dépasser 50°. On essore les résidus de zinc et obtient ainsi une solution incolore qui réduit le carmin d'indigo à chaud. Evaporée dans le vide, elle donne un sirop épais formé du sel zincique de l'acide formaldéhyde hydrosulfureux. En ajoutant à la solution aqueuse de ce sel une solution de soude, on obtient, outre le carbonate de zinc qui se précipite, du formaldéhydehydrosulfite sodique. Si l'on fait bouillir la solution aqueuse du sel zincique avec du zinc en poudre, il se forme du formaldéhydesulfoxylate basique de zinc.

Stabilisation des solutions aqueuses d'hydrosulfites [*Lumière*] (B. F. 360980, 21 mars 1905-25 mai 1906).

L'invention consiste à donner aux solutions d'hydrosulfites une assez grande stabilité à l'air au moyen de certains corps qui leur conservent leurs propriétés réductrices à froid, et d'autres corps, agissant sans doute comme la formaldéhyde, qui rendent cette action réductrice possible seulement vers 100°. Dans la première catégorie, les corps les plus actifs sont les phosphates tribasiques alcalins; à la deuxième catégorie, appartiennent l'aldéhyde ordinaire, le trioxyméthylène en présence de sulfite de soude, la benzaldéhyde et l'héxaméthylène tétramine. Il suffit d'ajouter, aux solutions d'hydrosulfites, des quantités convenables de ces substances pour assurer leur conservation.

Ex. 1 :	Eau.	1000
	Phosphate tribasique de soude .	100
	Hydrosulfite B.A.S.F.	30
Ex. 2 :	Eau.	1000
	Aldéhyde ordinaire à 50 p. 100 .	60
	Hydrosulfite B.A.S.F.	30
Ex. 3 :	Benzaldéhyde en suspension . .	50
Ex. 4 :	Trioxyméthylène.	50
	Sulfite sodique anhydre	50
Ex. 5 :	Hexaméthylène tétramine . . .	100

Procédé de fabrication des dérivés dialcoylés de la malonylp-phénétidine [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 360864, 15 mars 1905-5 mai 1906).

On fait dissoudre 72 parties de p-phénétidine dans 300 parties de benzène, en refroidissant soigneusement et en agitant, on y ajoute goutte à goutte 18 parties de chlorure de l'acide diéthylmalonique. Ensuite, on chauffe la masse résultante au bain-marie pendant une heure. On filtre et on lave le résidu d'abord avec du benzène et ensuite avec de l'eau chaude additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, en éloignant, de cette manière, le sel chlorhydrique de la p-phénétidine. En recristallisant le résidu dans l'alcool, on recueille le produit de la réaction ayant la constitution :

$$(C^2H^5)^2 = C \left\langle \begin{matrix} CO.NH - C^6H^4.OC^2H^5 \\ CO.NH - C^6H^4.OC^2H^5 \end{matrix} \right. ;$$

ce produit forme de petites aiguilles blanches, fondant à 186° C.; elles sont très difficilement solubles dans l'eau et facilement solubles dans l'alcool et dans le benzène.

Procédé de fabrication d'un sel double de la théobromine-baryum facilement soluble [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 360904, 17 mars 1905-7 mai 1906).

4,95 parties de sel de baryum de théobromine à l'état sec, ou bien la quantité correspondante de ce sel encore humide, mais bien lavé, sont dissoutes à tiède dans une solution de 6,4 parties de sel de sodium de l'acide salicylique dans 50 parties d'eau. On recueille le produit de la réaction en filtrant et en évaporant la solution dans le vide.

On obtient ainsi une poudre blanche facilement soluble dans l'eau.

Procédé de fabrication de sels doubles de diméthyl et de triméthylxanthine aisément solubles [*Act. Gesell.*] (B. F. 360909, 19 mars 1905-7 mai 1906).

On dissout à tiède 10,7, parties du sel de baryum de l'acide salicylique cristallisé [$Ba(C^6H^4.OH.COO) + H^2O$] dans 100 parties d'eau ; on y introduit 9,9 parties de 1,3 — diméthylxanthine (théophylline). Puis on filtre la solution et on recueille le produit de la réaction en évaporant dans le vide la solution filtrée. Le produit ainsi obtenu est une poudre incolore aisément soluble dans l'eau ; il a la constitution :

$$(C^7H^8Az^4O^2)^2\,Ba\,(C^7H^5O^3)^2.$$

Procédé d'acoylation de la 1-phényl-2-3 diméthyl-4-amino-5-pyrazolone [*Société chimique des usines du Rhône*] (B. F. 362465, 17 janv.-25 juin 1906).

Dans une marmite munie d'un agitateur on place 203 grammes d'amino-antipyrine et on ajoute peu à peu 252 grammes de diméthylsulfate en agitant constamment.

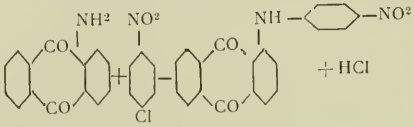
La température monte, on la maintient de préférence entre 90° et 100°. Une température plus élevée n'est du reste pas nuisible et, d'autre part, la réaction s'accomplit à des températures très inférieures à 90°, pourvu que la durée du contact soit suffisante.

Après avoir ajouté le diméthylsulfate, on maintient la température indiquée jusqu'à ce que la méthylation soit complète.

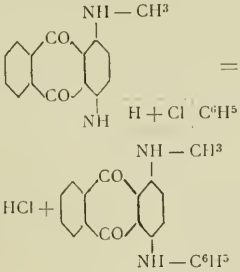
On dissout alors dans l'eau, neutralise à la soude caustique et extrait au benzne.

Production de dérivés de l'anthraquinone [*Bayer*] (B. F. 362140, 3 janv.-7 juin 1906).

Ex. 1 : On chauffe à 200° un mélange de 10 kilogrammes alpha-aminoanthraquinone, 100 kilogrammes nitrobenzène parachloré, 0 kgr. 5 chlorure cuivrique et 3 kilogrammes acétate de soude anhydre jusqu'à ce qu'on ne puisse plus constater de l'alphaaminoanthraquinone inattaquée. On entraîne à la vapeur d'eau l'extrait de nitrobenzène-parachloré et on fait recristalliser dans de la pyridine la para-nitrophénylaminoanthraquinone, qui s'est formée d'après l'équation suivante :



Ex. 2 : On chauffe, en autoclave, à 180°-190°, un mélange de 10 kilogrammes 1-amino-4-méthylaminoanthraquinone, 100 kilogrammes monochlorbenzène, 0 kgr. 5 chlorure cuivreux et 5 kilogrammes acétate de soude anhydre jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé se dissolve dans du chloroforme avec une couleur bleu verdâtre. On entraîne à la vapeur d'eau l'excès de monochlorbenzène et on fait recristalliser le résidu dans de l'aniline ou dans de la pyridine. La 1-méthylamino-4-phénylamino-anthraquinone ainsi obtenue s'est formée d'après l'équation suivante :



Le procédé s'exécute d'une manière analogue en remplaçant, dans l'exemple 2, le monochlorbenzène par de l'aniline-para-chlorée ou par du nitrobenzène-para-chloré. Dans ces cas, il faut chauffer les composants à 200°, jusqu'à ce que la couleur verte de la fonte n'augmente plus en intensité.

Production de produits de substitution monoiodés d'acides gras supérieurs [*Bayer*] (B. F. 362370, 12 janv.-21 juin 1906).

Ex. 1 : On chauffe, à 60-70°, en autoclave et pendant plusieurs jours, un mélange de 20 parties d'acide érucique avec une solution (saturée à une basse température) d'acide iodhydrique dans de l'acide acétique glacial contenant de 10-11 parties d'acide

iodhydrique, en ayant soin d'agiter constamment. La plus grande partie de l'acide érucique n'entre pas en solution, mais, malgré cela, l'acide non saturé s'unit avec l'acide iodhydrique. Après le chauffage, on ajoute beaucoup d'eau, on réduit l'excès de l'acide iodhydrique par addition d'acide sulfureux et on refroidit la liqueur en mettant le ballon dans de l'eau glacée. L'acide béhénique monoiodé se solidifie et peut être recueilli sur filtre. On le fait dissoudre dans de l'éther, on agite la solution éthérée avec de l'acide sulfureux (solution diluée), et l'on chasse l'éther. L'acide béhénique monoiodé reste sous forme d'un corps solide presque incolore.

L'acide iodhydrique, exempt de phosphore, ci-dessus mentionné peut être préparé par l'action d'iode sur de l'huile de copahu (*oleum balsami copaivæ*), huile essentielle qui s'obtient du baume de copahu, par distillation à la vapeur d'eau.

Mode de préparation des formiates [*Elektrochem. Werke*] (B. F. 362417, 15 janv.-23 juin 1906).

Un procédé pour la préparation de formiates en partant d'alcali caustique solide et d'oxyde de carbone à chaud et sous pression, caractérisé par l'emploi de l'alcali caustique en gros morceaux et sans mélange avec des matières servant à diviser la masse. (Voir Berthelot, *Ann. chim. phy.*, 3e série, t. XLVI, p. 479.)

MATIÈRES COLORANTES

AZOIQUES-LAQUES. — **Production de laques rouges** [*Badische*] (Add. 5883 du 18 janv.-7 juil. 1906 au B. F. 297330).

Obtention de laques par voie sèche, au lieu de la voie aqueuse.

Ex. 1 : Mélanger 100 kilogrammes de spath pesant avec 5 kilogrammes de rouge lithol R en poudre, arroser pendant le broyage à la meule verticale avec une solution de 2 kgr. 6 de chlorure de baryum dans environ 7 litres d'eau et continuer à broyer pendant une à deux heures; après quoi, la laque de baryte est terminée et peut être directement terminée.

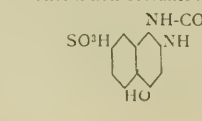
On peut remplacer l'eau par une quantité correspondante d'alcool ou d'un autre liquide approprié.

On peut également faire réagir de la même façon l'acide libre du colorant avec des carbonates, oxydes ou hydroxydes métalliques.

Procédé pour la production d'acide de 1-2 naphtylène-urée-oxysulfoniques et de matières colorantes azoïques qui en dérivent [*Cassella*] (B. F. 361335, 6 avril 1905-15 juin 1906).

25 kilogr. 4 d'acide 1. 2. diamino-5-naphtol-7-sulfonique qu'on obtient en réduisant les colorants monoazoïques de l'acide 2. 5-aminonaphtol-7-sulfonique, formés en solution acide, sont dissous dans 400 litres d'eau avec addition de 50 kilogrammes d'acétate de sodium. On introduit un courant d'oxychlorure de carbone qu'on fait agir jusqu'à disparition complète de l'acide diaminé.

L'acide 1. 2. naphtylène-urée-5-hydroxyl-7-sulfonique de la constitution suivante :



se sépare aussitôt, sous forme de son sel sodique, en paillettes brillantes incolores. Ce sel sodique est facilement soluble dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide. L'acide libre est précipité de ses solutions par les acides minéraux, sous forme de poudre cristalline incolore. Contrairement à l'acide diaminé, il résiste bien à l'action des agents oxydants. Les solutions alcalines de ses sels ont une fluorescence bleu violet intense.

D'une façon analogue, on peut obtenir d'autres dérivés analogues de la 1. 2. naphtylène-urée.

Les acides 1. 2. naphtylène-urée-oxy-sulfoniques se combinent facilement, en solution alcaline, avec des composés diazoïques et tétrazoïques, pour donner naissance à de précieux colorants mono et poly-azoïques.

Ces colorants se distinguent, en général, par leur nuance magnifique, leur solidité aux acides et leur affinité prononcée pour le coton. Les dérivés monoi azoïques de bases simples de la série du benzène, telles que l'aniline et ses homologues, l'acétyl-p-phénylène-diamine, l'aminophénoléther, les acides sulfanilique, aminobenzoïque, etc., ont un ton rouge écarlate, l'a-naphtylamine et ses acides sulfoniques, l'amino-azo-benzène et ses acides sulfoniques donnent des nuances variant du rouge violacé au violet ; la benzidine, la tolidine et la dianisidine donnent des colorants variant du bleu rougeâtre au bleu. Les teintes sur laine des colorants obtenus avec les dérivés de l'o-aminophénol, bichromatées après teinture, se distinguent particulièrement par leur grande beauté et leur excellente solidité.

La production des colorants azoïques se fait de la manière usuelle pour les dérivés hydroxylés du naphtalène.

Production de colorants nouveaux de la série de l'anthraquinone et de produits intermédiaires pour cette fabrication [*Bayer*] (Add. 5607 du 5 déc. 1907-1er juin 1906 au B. F. 355326).

Ex. 1 : On ajoute 6 kgr. 5 d'acide nitrique, à 48° Be, à une solution de 10 kilogrammes de l'uréthane de l'alpha-aminoanthraquinone dans un mélange de 30 kilogrammes d'acide acétique glacial et de 90 kilogrammes d'acide sulfurique monohydraté en tenant la température à 45°. La réaction est terminée au bout d'une heure et demie environ. On jette alors le mélange dans 1.000 litres d'eau glacée, on recueille sur un filtre le produit nitré et on lave à l'eau. L'uréthane de la 1-amino-2-4-dinitroanthraquinone ainsi obtenu cristallise en prismes jaunes dans de l'acide acétique glacial.

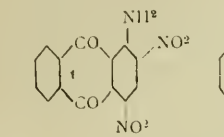
En traitant, de la même manière, 10 kilogrammes du diuréthane de la 1-5-diaminoanthraquinone par 10 kilogrammes d'acide nitrique à 48° B., on obtient le diuréthane de la 2-4-6-8-tétranitro-1-5-diaminoanthraquinone. Il cristallise en feuillets orangés dans du nitrobenzène.

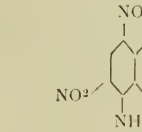
Ex. 2 : On fait dissoudre 10 kilogrammes de l'uréthane de béta-aminoanthraquinone dans 50 kilogrammes d'acide nitrique à 95 p. 100 et on chauffe la solution résultante, à 40°, pendant une demi-heure, jusqu'à ce que le dérivé nitré précipité, par addition d'eau, à un échantillon prélevé du mélange de la réaction se dissolve presque incolore dans l'acide sulfurique concentré. Ce point atteint, on jette le mélange entier dans de l'eau, et on purifie le pro-

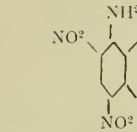
duit précipité par recristallisation dans de l'acide acétique glacial.

Pour saponifier les uréthanes, on les chauffe par exemple, au bain-marie, avec 10 fois la quantité d'acide sulfurique à 66° B. jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique ait cessé. On précipite alors les aminoanthraquinones nitrées en faisant couler le mélange de réaction dans de l'eau glacée.

Les produits obtenus sont les suivants :







BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊTS

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé pour la fabrication de la soie artificielle** [*E. Crumière*] (B. F. 361048, 27 nov. 1905-14 mai 1906).

Emploi de l'ozone pour faciliter la dissolution du coton dans la liqueur cupro-ammoniacale.

On peut opérer, dans la pratique, en mettant le coton en contact d'une solution de soude par exemple, et en faisant barbotter intimement dans l'ensemble, pendant une trentaine de minutes environ, un courant d'ozone ou d'air ozoné produit par un des appareils générateurs d'ozone en usage dans l'industrie.

D'autre part le rôle du cuivre en solution dans la liqueur cupro-ammoniacale et la fixation métallique qui se produit sur et dans les fibres du coton, en provoquant l'usure et l'appauvrissement de ladite liqueur cupro-ammoniacale au fur et à mesure que s'effectue la dissolution de la cellulose, ont fait songer l'inventeur à régulariser l'action dissolvante en maintenant le titre de cette liqueur cupro-ammoniacale en cuivre sensiblement constant au fur et à mesure de sa dépense. Pour y parvenir, au lieu d'employer, comme on l'a fait jusqu'à présent, une simple liqueur cupro-ammoniacale, il convient d'ajouter à la liqueur cupro-ammoniacale, obtenue comme à l'ordinaire, une certaine quantité de cuivre libre métallique.

Le coton préparé comme il a été dit plus haut par exemple et placé au contact de la liqueur cupro-ammoniacale, le cuivre métallique libre ajouté rentre alors en solution dans l'ammoniaque mis en liberté par la fixation du cuivre de la liqueur cupro-ammoniacale sur et dans les fibres au fur et à mesure que se poursuit la dissolution de la cellulose.

On constate qu'une opération ainsi conduite fournit une dissolution régulière et active de la cellulose sans avoir de transition dans les phénomènes dissolvants par suite des variations de la force de la liqueur cupro-ammoniacale auxquelles on est exposé malheureusement si l'on ne procède pas à cette addition régulatrice de cuivre métallique.

D'après l'auteur, les conséquences du traitement ainsi effectué ont été extrêmement favorables au point de vue de la qualité du fil de soie artificielle, qui, en dehors de la préparation du coton, avant sa dissolution dans la liqueur cupro-ammoniacale, dépend de la régularité de l'action dissolvante, de la constance de cette action et de l'homogénéité de la dissolution de cellulose ainsi obtenue ; par cette nouvelle méthode, on obtient rapidement un bon fil régulier et homogène.

Procédé pour la fabrication des fils artificiels brillants par la précipitation de cellulose dans les solutions alcalines [*Société Linkmeyer*] (B. F. 361061, 4 déc. 1905-16 mai 1906).

Tous les procédés de fabrication de fils artificiels à l'aide de solutions cuprammoniques de cellulose sont basés sur le procédé de Despeissis, suivant lequel les fils sont obtenus en faisant sortir la solution, sous pression, par des orifices capillaires dans des liquides susceptibles de précipiter la cellulose.

Suivant les auteurs, cette précipitation peut être obtenue par les acides, les alcools, les alcalis fixes et des solutions de sucre et de sel.

D'autre part, l'élimination des sels dont le fil reste chargé après sa sortie du bain de précipitation, se fait généralement d'une manière bien connue en rinçant le fil dans un acide dilué de 10 à 30 p. 100 environ.

Quel que soit le liquide employé pour la précipitation, le fil obtenu manque généralement de solidité, surtout à l'état humide.

La cause de ce défaut de solidité paraît résider dans une sorte de décomposition produite par la présence d'ammoniaque libre dans les solutions, avant la précipitation, ou dans les fils précipités, au moment où ils doivent être soumis au rinçage à l'acide.

Lorsqu'on se sert d'alcalis fixes pour effectuer la précipitation, les fils obtenus ont un aspect opaque qui paraît devoir aussi être attribué aux effets de cette décomposition, et c'est probablement à cause de cette opacité, que l'emploi des liquides alcalins pour la précipitation ne s'est pas généralisé, car on avait déjà observé qu'il produisait des fils plus solides.

Cette particularité a été mise à profit en vue de la fabrication d'une espèce de feutre (brevet français n° 286.445, du 2 mars 1899).

Si l'on utilise, comme bain de précipitation, des lessives de soude ou de potasse, il se produit seulement une coagulation, une partie de l'ammoniaque passant dans le bain de précipitation, et après le rinçage des fils à l'acide, on constate qu'ils sont plus solides que ceux précipités dans les acides.

Mais si, aussitôt après la sortie du bain de précipitation, on élimine aussi complètement que possible l'ammoniaque qui se trouve encore dans les fils, avant de les débarrasser de l'oxyde de cuivre qu'ils renferment encore, par un rinçage à l'acide dilué, leur solidité est considérablement augmentée et la décomposition dont il a été question ci-dessus ne se produit pas.

Cette élimination de l'ammoniaque peut être obtenue par simple évaporation à l'air, comme l'indique le brevet français n° 347.960, du 16 novembre 1904, mais il est préférable de l'effectuer par insufflation ou aspiration d'air à travers les couches du fil enroulé à l'état humide sur un cylindre perforé à sa sortie du bain de précipitation.

L'action de l'air a en outre pour effet de transformer l'oxyde de cuivre dont le fil reste chargé en carbonate de cuivre, qui est facile à dissoudre dans des acides.

Au lieu d'air on peut faire usage de gaz qui produisent l'évaporation de l'ammoniaque et la conversion de l'oxyde de cuivre en carbonate, mais les meilleurs résultats ont été obtenus en traitant les fils avec des solutions de sels qui absorbent l'ammoniaque et sont susceptibles de former, en même temps, avec l'oxyde de cuivre, des combinaisons facilement solubles dans les acides, comme par exemple des solutions de carbonate de soude ou de potasse, de chromates, phosphates, oxalates, borates, iodures, etc.

Les fils humides sortant du bain de précipitation sont par exemple enroulés sur un cylindre perforé et agencé de manière à permettre une filtration, du dehors en dedans et vice versa, de solutions propres à former avec l'oxyde de cuivre des combinaisons facilement solubles dans les acides moins insolubles dans l'eau et permettant en même temps l'élimination de l'ammoniaque.

Lorsque les fils ont été précipités dans une lessive de soude par exemple, ils en sortent avec un aspect bleu et transparent, et par le traitement ci-dessus décrit, ils prennent petit à petit une teinte bleu pâle et deviennent opaques, et, lorsque leur aspect cesse de se modifier, ils sont dans l'état le plus propice pour être soumis au lavage avec des acides dilués qui leur donne la transparence du verre et leur enlève leur coloration.

Ils peuvent alors être séchés après avoir été éventuellement soumis à un second lavage.

Perfectionnement à la filature de la viscose [*Société la Viscose*] (B. F. 361319, 3 avril 1905-15 juin 1906).

On sait que l'emploi de sulfate de fer dans la filature de la viscose a pour but d'empêcher le collage des brins unitaires avant la torsion du fil ; mais l'adjonction du fer nécessite l'emploi d'un second bain, qui devient une complication inutile dans la pratique.

Pour remédier à cet inconvénient et arriver au procédé faisant l'objet de la présente invention, on est parti de ce principe qu'il fallait achever la coagulation des brins dans des conditions qui provoquent cet isolement, c'est-à-dire ce non-collage, au moment même de la formation des brins dans le bain de coagulation.

On a remarqué que l'alumine et la silice, à l'état de sel sodique ou potassique (que l'on dissout dans la viscose même au moment de sa filature ou quelque temps avant sa filature) permettent d'obtenir ce résultat, et il apparaît qu'à l'instant où les brins se coagulent, et avant leur torsion, le produit obtenu se trouve tellement modifié que les brins ne peuvent plus dès lors se coller entre eux ; ils sont simplement rapprochés. Le fil apparaîtra composé de ses éléments unitaires parfaitement détachés entre eux, ce qui assure au fil toutes les qualités requises d'aspect et de toucher soyeux, ainsi qu'une grande régularité dans sa manière de se comporter vis-à-vis des bains de teinture.

Bien que ce soit l'alumine et la silice qui aient donné pratiquement les meilleurs résultats, l'invention n'est pas limitée exclusivement à l'emploi de ces deux corps, dont l'un, on le sait, joue au point de vue chimique indifféremment le rôle de base ou d'acide.

En général, on peut employer les oxydes inorganiques de caractère colloïdal et de fonctions chimiques ou acides, ou amphotères, c'est-à-dire de fonction mixte, telle que l'alumine déjà citée. Il faut de plus préciser une condition négative à remplir, à savoir que l'oxyde ne doit pas se transformer en sulfure insoluble dans les alcalis par réactions avec les sous-produits sulfurés.

On peut encore employer les sels indiqués plus haut, non plus dissous directement dans la viscose, mais en mélange dans le second bain à la place du sulfate de fer. Néanmoins, la dissolution directe dans la viscose est préférable à tous égards.

Compression, au moyen des dissolvants du coton, du collodion servant à fabriquer la soie artificielle [*Société Lumière*] (B. F. 361323, 4 avril 1905-15 juin 1906).

Dans ce dispositif, on emploie un réservoir cylindrique tourné intérieurement et muni de fonds. A l'intérieur de ce réservoir, se trouve un piston de même diamètre ajusté, divisant en deux chambres distinctes, parfaitement étanches, la capacité du réservoir. L'une de ces chambres, celle par exemple qui est en dessus du piston, si l'appareil est vertical, est remplie de collodion ; l'autre, située en dessous, est destinée à recevoir un liquide sous pression.

On conçoit que l'arrivée du liquide en charge sous le piston a pour résultat de le faire avancer, comme un plateau de presse hydraulique, et de comprimer le collodion dans la chambre supérieure du réservoir.

La pression du liquide en charge peut être obtenue par différents moyens et, en particulier, par l'action d'une pompe indépendante de l'appareil, ladite pression peut être rendue régulière par l'interposition dans la canalisation d'un accumulateur à plateaux.

Pour la pression, au lieu d'eau on utilise l'acétate d'amyle qui dissout le collodion, ce qui évite, en cas de fuite, la formation de grumeaux.

Procédé pour préparation de collodion à haut titre destiné à la fabrication de la soie artificielle [*Lumière*] (B. F. 361324, 4 avril 1905-15 juin 1906).

L'invention a pour objet un procédé de préparation du collodion permettant d'obtenir un produit très riche en matière dissoute, filtré d'avance et totalement exempt d'air.

Les solutions obtenues par ce procédé sont immédiatement filables, et les opérations ultérieures que comporte la fabrication de la soie artificielle, ne sont pas gênées par le volume d'air considérable que contiennent les collodions préparés par simple malaxage.

Le procédé consiste en premier lieu à dissoudre, par les moyens connus, la nitro-cellulose, parfaitement séchée à l'air, dans un mélange d'alcool méthylique, d'alcool éthylique et d'éther, contenant une

très forte proportion, quatre cinquièmes par exemple, de ce dernier produit.

La nitro-cellulose convenablement préparée permet d'obtenir ainsi un premier collodion, dont le titre est d'environ 15 p. 100 et suffisamment liquide pour pouvoir être aisément filtré.

La filtration de ce premier collodion ne nécessite qu'une faible pression de quelques atmosphères ; elle s'effectue avec rapidité.

En second lieu, on soumet le collodion filtré obtenu à une distillation, de façon à le ramener, par exemple, à la moitié de son volume et à doubler en conséquence sa richesse en nitro-cellulose dissoute.

La proportion d'éther du premier collodion étant de 4 volumes pour 1 volume du mélange d'alcools, si on distille ce produit de façon à recueillir 2 volumes et demi de liquide condensé, ce liquide sera formé d'éther pur, pouvant être immédiatement utilisé pour une nouvelle préparation.

Si l'on prend, comme exemple, un collodion composé comme il suit avant distillation :

Alcool méthylique	200 litres.
Alcool éthylique.	200 —
Ether à 65°	1.600 —
Nitro-cellulose sèche.	300 kilogr.

La composition de ce collodion, après la distillation sera la suivante :

Alcool méthylique	200 litres.
Alcool éthylique	200 —
Ether à 65°	600 —
Nitro-cellulose sèche.	300 kilogr.

Soit, comme résultat final, 1.000 litres de collodion contenant 300 kilogrammes de nitro-cellulose sèche et 1.000 litres d'éther pur pouvant servir à nouveau.

LESSIVAGE. — **Machine à lessiver, laver, dégorger, etc., la laine et d'autres fibres textiles** [*B. Kleinjung*] (B. F. 362448, 11 janv.-23 juin 1906).

Dans chacun des compartiments ou chambres a^1, a^2, a^3, a^4, a^5, d'une cuve de lavage b, sont disposés, au-dessus du fond à tamis c, des rouleaux o^1, o^2, o^3, o^4, o^5 sous lesquels la toile ou le tablier de transport sans fin d est dirigé dans les diverses chambres, ledit tablier étant guidé, en retournant, sur les rouleaux o^6, o^7.

Au-dessus des cloisons séparant les compartiments de la cuve, sont disposés des galets u^1, u^2, u^3, u^4, u^5, sur lesquels est guidée la toile de transport sans fin inférieure e, qui, en retournant, est guidée par les galets u^6 u^7.

Les diverses chambres de la cuve communiquent entre elles par des tuyaux de montée g^1, g^2, g^3, g^4, de telle sorte que le liquide amené par le tuyau ς traverse successivement chacune des chambres, de a^5 à a^1, et qu'il puisse sortir de la dernière chambre par le tuyau g. A l'aide du tuyau d'écoulement h, on peut nettoyer chaque chambre séparément.

Le mode de guidage des tabliers de transport a une grande influence sur la matière à traiter, dirigée entre ces dernières, car, à chaque renversement de la direction du mouvement des deux tabliers ou rouleaux o^1, o^5 et u^1, u^5, non seulement il s'exerce une forte pression sur la matière, mais il se produit en même temps un déplacement des tabliers dans le sens longitudinal, et cet effet provient de ce que, lors du passage sur les rouleaux o^1, o^5 et u^1, u^5, le tablier supérieur et le tablier inférieur auront parcouru un plus grand chemin.

Pour le lessivage de la laine, en vue d'obtenir la potasse ou cendre gravelée, on la place à la main, comme dans toute batterie de lavage, sur le tablier inférieur au rouleau u^1, où elle y arrive directement de la carde. Après que la laine a passé par les compartiments a^1, a^5 (abandonnant la potasse qu'elle renferme par dissolution), elle est arrosée, entre les rouleaux u^6 et u^7, par de l'eau fraîche arrivant du tuyau ς, elle passe ensuite entre les rouleaux presseurs connus w, w et de là dans une cuve de la batterie de lavage.

Comme l'eau coule en sens contraire de la laine, la lessive augmentera de force de a^5 à a^1 et s'écoulera en g à la force voulue. En faisant affluer l'eau avec plus ou moins de force, on peut régler la force de la lessive qui s'écoule.

Par l'effet d'écrasement des tabliers, non seulement on détache la potasse contenue dans le suint, mais aussi la plus grande partie des particules terreuses adhérant à la laine sera exprimée aux rouleaux et retournera dans les compartiments de la cuve. On peut ainsi faire arriver, à la batterie de lavage, un produit plus pur, et dans le procédé de lavage qui suit, on économise les ingrédients.

1° TEINTURE MACHINES. — **Machine mobile à charger et teindre les soies, chapes, coton et en général toutes les matières textiles.** [*J. Garel*] (B. F. 362261, 6 janv.-14 juin 1906).

Fig. 1.

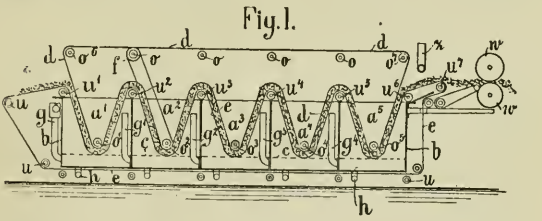
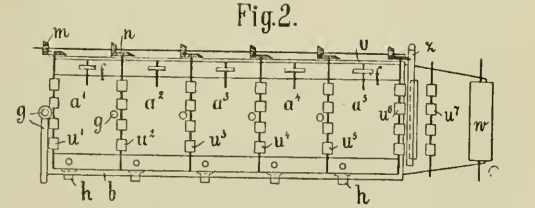


Fig. 2.



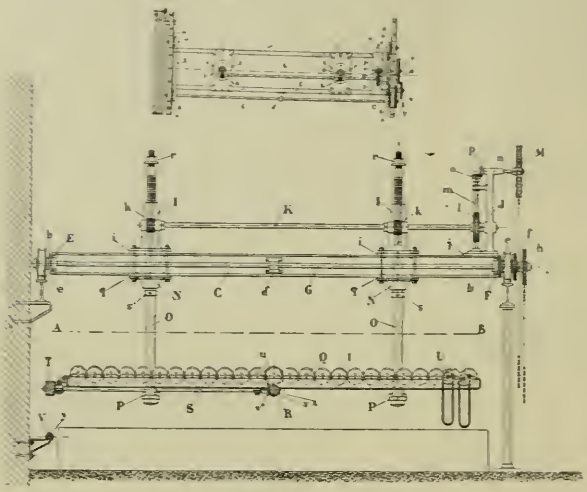
Machine à lessiver et laver.
Fig. 1, coupe longitudinale ; fig. 2, plan en dessous.

La machine ainsi établie se trouve suspendue par le pont roulant au-dessus des bâches à bain ou

barques placées dans le sens longitudinal de la machine et en regard des porte-mateaux ou guindres. Ceux-ci sont alors garnis des écheveaux ou mateaux de matières à traiter et la machine est prête à fonctionner de la façon suivante :

En démoulant sur la chaîne de la noix M, celle-ci tourne et entraîne dans son mouvement de rotation l'arbre horizontal *n* et son pignon d'angle *p*. Celui-ci, par le pignon d'angle *o* de l'arbre vertical *m*, fait tourner la vis sans fin L, qui transmet le mouvement à la roue hélicoïdale *l* à l'arbre K, lequel entraîne les deux engrenages *k* engrenant dans la denture de la crémaillère de chacune des tiges O, obligeant ainsi celles-ci à glisser dans leur guide respectif.

Le bâti porte-guindre, solidaire des tiges, suit le mouvement de descente, jusqu'à ce que les écrous à embase *r* viennent prendre appui sur la tranche supérieure des guides I.



Machine mobile à charger et teindre les soies.

Fig. 1, élévation de profil; fig. 2, élévation de face.

A ce moment, les mateaux trempent dans le bain qui leur est destiné et la roue à denture hélicoïdale T est entrée en contact avec la vis sans fin *y* placée sur la transmission de commande V et en regard du jeu de barque à bain où se fait l'opération.

Le mouvement alternatif de rotation de la transmission principale est ainsi transmis aux guindres qui donnent aux écheveaux le mouvement de lisse qui leur est nécessaire pour le bon traitement de la matière dans les divers bains de teinture ou de lavage.

Lorsqu'une opération est terminée, pour remonter le bâti porte-guindres et sortir ainsi les écheveaux de leur bain, il suffit de faire traction sur la chaîne de la noix M, et les divers organes du mouvement de commande se meuvent dans le sens inverse de la manœuvre de descente rappelant ledit bâti par les tiges à crémaillère jusqu'à ce que les bagues *s* de réglage viennent buter contre la tranche inférieure du bossage-guide qui leur est respectif.

Pour amener ensuite la machine en regard d'un nouveau jeu de barques à bain, constituant une nouvelle opération de traitement des écheveaux, il suffit de provoquer le déplacement du pont roulant.

Porte-bobines pour le blanchiment et la teinture [*A. Holle*] (B. F. 362313, 10 janvier-19 juin 1906).

Au blanchiment et à la teinture des fils en bobines, on rencontre l'inconvénient que le liquide peut passer entre les bobines et les brides du porte-bobines et qu'il ne remplit pas ainsi sa mission de traverser la bobine elle-même. On a cherché à remédier à ce défaut, en donnant aux porte-bobines tubulaires une forme conique vers l'une de ses extrémités ou vers les deux extrémités, ou en les munissant de cônes, de sorte que les cônes obturent les extrémités des canettes. Mais cette disposition a le défaut que l'action de coin exercée par les cônes fait éclater les canettes en papier ou en fer-blanc, de sorte que les fuites deviennent encore plus fortes et que les canettes sont rendues inutilisables.

Ces défauts sont supprimés d'une manière très simple, par une disposition consistant en ce que les plateaux ou pièces obturantes des porte-bobines cylindriques ou coniques sont pourvus de bourrelets ou de nervures circulaires, ou qu'on y pratique des rainures coniques d'un diamètre tel que l'extrémité de la canette rencontre la surface inclinée vers le centre et qu'une pression exercée sur elle la fait glisser vers le fond de la rainure et la presse contre le tube du porte-bobines. On obtient ainsi une très bonne jonction étanche et en même temps on évite l'endommagement des canettes ou douilles, parce que le déplacement des bords de la douille ou canette est très restreint et que la jonction étanche s'obtient par un serrage de la canette entre les bourrelets, etc., et le tube de porte-bobines.

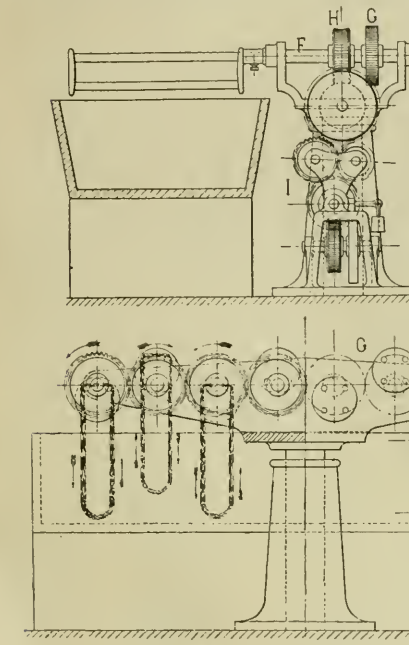
Machine à cuire, charger, teindre et laver les textiles ou matières filamenteuses quelconques en écheveaux [*Société Durand*] (B.-F. 361258, 29 mars 1905-11 juin 1906.)

Les porte-mateaux (fig. 1) sont formés de quatre tiges rigides A, rivées sur deux joues C et D; la joue C porte une douille excentrée E servant à fixer les porte-mateaux F (fig. 2), mais de telle façon que le premier soit en bas et le deuxième en haut (fig. 3), et ainsi de suite pour tous les autres, quel qu'en soit le nombre.

Une roue G est fixée sur chacun des arbres porte-mateaux; ces roues s'engrènent ensemble, et en actionnant l'un quelconque des arbres sur lequel sera fixée la roue hélicoïdale H au moyen d'une commande à changement de marche automatique I, l'on imprime alternativement aux porte-mateaux, à cha-

que changement de marche, des rotations inverses ; en outre de cela, les porte-mateaux ont encore, vu leur disposition de calage, des mouvements de rotations inverses entre eux, c'est-à-dire que, lorsque le premier tourne à droite, le deuxième tourne à gauche et que les deux parties d'écheveaux en regard ont la même direction ascendante ou descendante.

La diversité de ces mouvements spéciaux imprimés au nouveau porte-mateau étant combinés avec leur forme, leur diamètre, leur degré d'excentricité et leur distance centrale entre eux en font une machine unique, réunissant tous les avantages des manipulations à la main, sans en avoir les inconvénients, ce qui permet d'exécuter les opérations les plus difficiles en teinture, même avec les soies Canton, Bengale, Tussah, et d'obtenir un fini irréprochable et de beaucoup supérieur à celui fait à la main. En effet, par les divers mouvements décrits ci dessus, les porte-mateaux dans leur rotation entraînent les écheveaux placés sur chacun d'eux et font que toutes les parties desdits écheveaux passent successivement sur différents points du bain qui par ce fait est toujours agité. Cette agitation continuelle, régulière et modérée, remplace très avantageusement les opérations du lise, du va-et-vient et du gassage, et produit un lavage et une pénétration plus intime et plus rapide des produits tinctoriaux pendant les divers traitements auxquels les écheveaux sont soumis, et, chose très appréciable, c'est que les fils des écheveaux, quoique très rapprochés, ne risquent nullement de s'accrocher, vu que les parties des écheveaux en regard ont la même direction, tantôt ascensionnelle, tantôt descendante.



Machine à teindre et laver les textiles.

2° PROCÉDÉS. — **Application de teinture à des chapeaux pour dames et enfants.** [*L.-M. Seroin*] (B. F. 362467, 17 janvier-25 juin 1906).

L'invention consiste à confectionner un chapeau blanc ou de couleur claire, et à le teindre ensuite au moyen d'un aérographe ou de tout autre appareil analogue.

De cette façon on peut obtenir un chapeau bien assorti de teinte unie, dégradée, ou marbrée.

La nouveauté (?) consiste surtout à teindre le chapeau une fois fait, qu'il soit mi-confectionné ou garni entièrement.

IMPRESSION. — **Procédé d'enlevage au moyen d'hydro sulfites** [*Badische*] (4e add 5649, du 22 déc. 1905-1er juin 1906 au B. F. 297370).

Emploi d'hydrosulfites anhydre qui permet d'avoir des couleurs stables.

Ex. — Préparation de la couleur rongeante.

Mélanger intimement :

30 parties eau de gomme
10 parties eau
ou bien
20 parties british gum
20 parties eau
30 parties hydrosulfite sodique en poudre
30 parties sirop.

IMPERMÉABILISATION — **Procédé pour l'imperméabilisation des étoffes** [*E. Geisenberger*] (B. F. 361284, 21 déc. 1905-29 mai 1906).

Résumé. — L'invention comporte :

1° Un procédé ayant pour objet de remplir les cellules, les pores, les vides entre les fibres, les fils, les cordes, les grains, etc., avec une ou plusieurs matières convenables, en vue, par exemple, de l'imperméabilisation des étoffes destinées aux aérostats, caractérisé par l'extraction, au moyen du vide plus ou moins parfait (selon les besoins), des gaz, vapeurs, matières volatilisables contenus dans les pores des fibres constituant l'étoffe, et ce, avec, dans certains cas, l'aide de chaleur et en profitant du vide produit pour faire pénétrer la matière protectrice jusque dans le fond des pores et les remplir, afin d'en supprimer la porosité et d'empêcher la diffusion des gaz contenus dans l'aérostat.

2° Un procédé permettant de protéger ou de conserver des matières végétales ou animales, fibreuses, textiles, poreuses, de les teindre, les tanner, les goudronner, les créosoter, les rendre insensibles à l'action de l'eau, de l'humidité, d'introduire dans leur essence même des corps gras, des vernis, des goudrons, de la créosote, de la cire, de l'ozokérite, enfin tout corps choisi.

Imperméabilisation des textiles [*J. Cottin et D. Four*] (B. F. 360946, 20 mars 1905-7 mai 1906).

Préparer un bain de 100 litres d'eau ordinaire

chauffé à 100 degrés, ajouter en bonne ébullition 2 kilogrammes d'alun, 3 kilogrammes de sulfate de soude, tremper la laine dans le bain pendant dix minutes, en brassant fortement, ajouter ensuite 1 kilogramme de noir de naphtylamine et laisser tremper toujours à la même température pendant une heure en bien remuant, ensuite retirer la laine du bain, la tordre, essorer et la mettre en bâton.

Pour la deuxième opération, faire un avivage dans une eau pure et froide en y ajoutant 1 p. 100 de sulforicinate et le quart de 1 p. 100 d'acide acétique. Bien faire tremper la laine pendant 30 minutes dans ce bain, puis la retirer, tordre, essorer et mettre sécher, jusqu'à séchage complet.

Pour la troisième opération, plonger la laine dans un nouveau bain froid, eau d'été, à 5°, ajouter 3 p. 100 d'alun et 3 p. 100 d'alumine, laisser la laine dans ce bain pendant une heure et ensuite tordre, essorer et faire bien sécher.

Pour la quatrième opération, plonger la laine dans un bain de toluène chauffé à 10°, ajouter 1 20p. 100 de résine blonde, laisser tremper la laine pendant 30 minutes, la retirer, tordre, essorer et sécher à une chaleur concentrée en chambre chaude à 30°.

Pour la cinquième opération, replonger la laine dans un nouveau bain de toluène, chauffé à 10°, y ajouter 1 p. 100 de paraffine, laisser la laine tremper 30 minutes, puis la retirer, tordre, essorer et sécher dans chambre chaude à 30°, remettre la lain en bâton, puis replonger dans un autre bain de toluène pur chauffé à 10°, additionner d'une dissolution de caoutchouc de 1 p. 100. Laisser la laine dans le bain 30 minutes, puis la retirer, tordre, essorer et sécher.

Pour que cette imperméabilisation donne bien tous ses avantages sur les tissus tissés avec les textilesteints par le procédé indiqué, il conviendra par exemple, par le moyen d'un mouilleur ou d'un pulvérisateur de donner à ces tissus un apprêt dissimulé lorsqu'ils auront déjà subi toutes opérations de cylindrage, étirage, drapage, rasage, polissage, etc.

PAPIER. — **Machine pour l'impression et le gaufrage des papiers, tissus, etc.** [*C.-H. Jeanson*] (B. F. 360975, 27 déc. 1905-9 mai 1906).

Dans le premier cas (fig. 1), un certain nombre d'encriers 1 transportent, par l'intermédiaire des rouleaux encreurs, 2, 2', leur couleur respective sur des cylindres 3 portant des clichés correspondant aux diverses régions du dessin d'ensemble et recevant par conséquent chacun la couleur qui lui est propre. Les cylindres 3 reportent à leur tour les couleurs qu'ils ont reçues sur un cylindre unique 4 de diamètre convenable et construit en matière unie (caoutchouc, acier, etc.). Grâce à un repérage judicieux des positions des cylindres 3 autour du cylin-

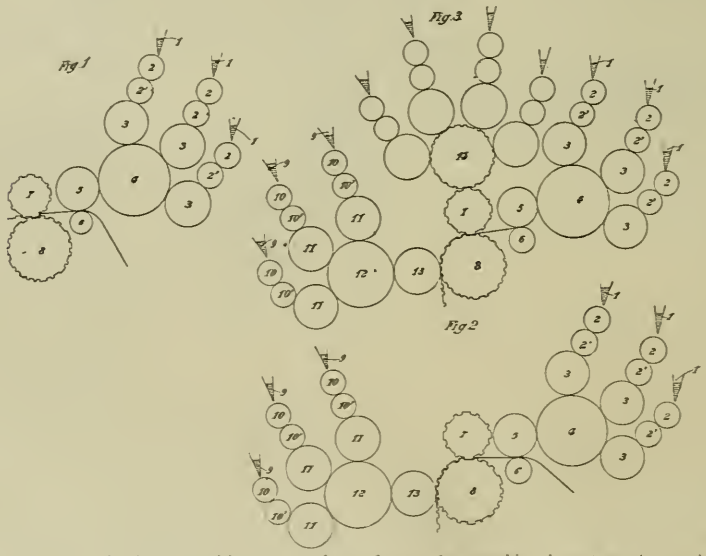


Fig. 1, machine par simple juxtaposition avec gaufrage : fig. 2, même machine, le gaufrage étant suivi d'une nouvelle impression ; fig. 3, machine permettant l'impression avant, pendant et après le gaufrage.

dre 4, celui-ci peut reporter, par juxtaposition et toutes à la fois, sur un cylindre 5 portant un cliché d'ensemble, les diverses couleurs du dessin aux points exacts où elles doivent tomber. Le cylindre 5 est placé lui-même en face d'un cylindre-support 6. La matière à décorer passe entre les cylindres 5 et 6.

Immédiatement à la sortie du jeu de cylindres 5, 6, la matière est conduite entre un cylindre gaufreur 7 et sa contre-partie 8, placés le plus près possible de la machine à imprimer. Cette proximité extrême du système imprimeur et du système gaufreur facilite le repérage du gaufrage par rapport à l'impression.

Dans le cas où la juxtaposition des couleurs doit être complétée par une superposition, on peut employer le dispositif représenté à la figure 2. La première partie de la machine, comme disposition et comme fonctionnement, correspond exactement à ce qui a été indiqué pour la figure 1. Les mêmes lettres représentent les mêmes objets.

Le système pour la superposition comporte un cer-

tain nombre d'encriers 9, des rouleaux encreurs 10, 10', les cylindres 11 portant les clichés partiels, et un cylindre 12 totalisateur qui encre un cliché d'ensemble 13 convenablement repéré et déposant aux endroits voulus et toutes à la fois, en les superposant à celles qu'il a déjà reçues ou même en les déposant à côté, si on le désire, les couleurs qu'il porte sur le papier à décorer.

Enfin, pour multiplier encore le nombre de couleurs (fig. 3), on peut disposer au-dessus du cylindre gravé 7 une contre-partie 14, semblable à la contre-partie 8, et munir cette contre-partie d'un système d'apport de couleurs semblable aux dispositions précédentes ; l'impression se fera alors en même temps que le gaufrage.

Distributeur de couleurs pour la fabrication des tapisseries, tentures, etc. [*G.-F. Steiner*] (B. F. 362397, 13 janv.-21 juin 1906.)

La présente invention a pour objet un appareil particulièrement propre à la fabrication des papiers peints, et servant à diriger automatiquement un nombre plus ou moins grand de couleurs différentes à l'état liquide, ou de couleurs opaques, transparentes ou bronzées, du point de remplissage au point de couchage, en vue de produire un modèle ou dessin en couleurs déterminé sur le papier, la tenture ou l'étoffe à imprimer.

D'après ce système, on fait communiquer chaque compartiment à couleur avec chacun des conduits d'écoulement. A cet effet, lesdits compartiments et conduits se croisent, et à leur point de croisement on établit une connexion, de façon à pouvoir employer avantageusement un patron qui recouvre hermétiquement les compartiments à l'exception des orifices de communication.

DIVERS. — **Extenseur universel d'inclinaison et largeurs variables** [*Dehaître*] (B. F. 362241, 8 janv.-12 juin 1906).

L'appareil extenseur universel, faisant l'objet de la présente invention, se compose de deux couronnes métalliques A A tournant librement sur un axe fixe O monté sur 2 supports fixes B et traversé par une rainure R, ménagée sur toute la largeur de la machine.

Ces deux couronnes sont réunies entre elles par une série de tirants C, C, C..., sur lesquels peuvent circuler librement, dans la largeur comprise entre ces couronnes, des petits chariots D, D' garnis de bois à l'intérieur.

Ces garnitures sont garnies, à une de leurs extrémités, de 2 ou 3 rangées de picots E, tandis que le reste de leur longueur est recouvert de drap ou de caoutchouc souple destiné à augmenter l'adhérence du tissu sur ces garnitures.

Chaque série de chariots D, D' est respectivement solidaire d'un disque en fonte G, G', dont les bords arrondis viennent s'engager entre deux petits galets H, H montés sur chacun de ces chariots.

Chaque disque G, G' porte deux petites équerres I, I, fixées sur l'âme de ce disque et portant chacun un petit téton K placé dans un axe diamétral du disque et venant s'engager dans un coulisseau en deux parties L pouvant se déplacer longitudinalement sur l'axe O.

Ces tétons permettent aux disques G de s'incliner sur le plan horizontal d'une certaine quantité correspondant au degré d'extension voulu.

A cet effet, l'une des branches des équerres I porte un secteur à coulisse M terminé par une pointe se déplaçant le long d'un vernier tracé sur le coulisseau L et indiquant l'inclinaison des disques G. Un bouton molleté N, dont l'extrémité vient s'engager dans une série de petits trous existant sur le cou-

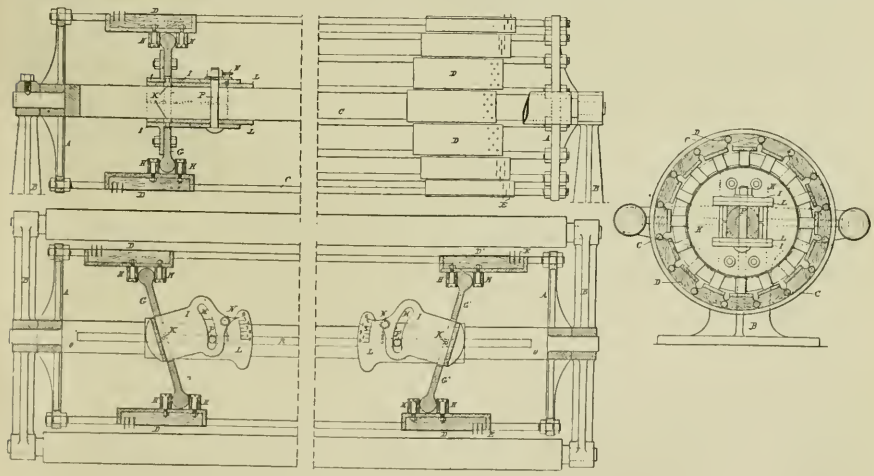


Fig. 1.

lisseau L et correspondant aux divisions du vernier, maintient le disque G dans la position inclinée voulue, quel que soit le déplacement longitudinal imprimé à ces disques.

Ce déplacement longitudinal est lui-même limité par l'intermédiaire d'un boulon P réunissant les équerres I et les coulisseaux L en passant dans la rainure R pratiquée dans l'axe O.

L'écartement ou le rapprochement des disques peut donc se produire suivant la largeur du tissu à traiter, sans qu'il soit nécessaire pour cela d'en changer l'inclinaison pour un même genre de tissu.

JUBILÉ INTERNATIONAL W.-H. PERKIN

CINQUANTENAIRE DE LA CRÉATION DE L'INDUSTRIE DES MATIÈRES COLORANTES DÉRIVÉES DU GOUDRON DE HOUILLE

Célébré à London les 26 et 27 juillet 1906.

Dans notre numéro du 1er juin dernier (p. 192), nous avons fait connaître l'initiative, prise par un comité de savants et d'industriels, de fêter en la personne de sir William Perkin, qui découvrit la mauvéine, première matière colorante dérivée de l'aniline, le cinquantenaire de la création de l'industrie de ces couleurs.

Cette belle fête a eu lieu, à London, les 26 et 27 juillet dernier avec un éclat incomparable, dû à la présence des savants éminents de tous les pays et des hautes notabilités de l'Angleterre. Il est inutile de dire combien fut cordiale et fastueuse l'hospitalité anglaise, c'est chose connue et très appréciée de ceux qui en ont été l'objet.

Notre intention n'est pas de faire un récit complet de tout ce qui fut fait et fut dit pendant les deux journées du jubilé, d'autant plus que le comité doit faire paraître un volume contenant les détails de la fête et le texte *in extenso* des nombreuses adresses présentées au jubilaire. Nous nous bornerons à un aperçu général et insistant un peu plus sur le rôle du Comité français.

Ce Comité, dont nous avons donné la composition, s'occupa, pour remplir un des principaux buts du jubilé, de recueillir des fonds à l'aide d'une souscription, à laquelle participèrent l'industrie et les savants français, ainsi que diverses sociétés, comme la Société d'encouragement pour l'industrie nationale, la Chambre syndicale des produits chimiques de Paris, la Chambre de commerce de Lyon, la Société des chimistes essayeurs de France, la Société des teinturiers et apprêteurs de Lyon, etc. La somme recueillie fut rondelette, grâce aux efforts et à l'activité du président du Comité, M. Haller.

La France fut représentée aux fêtes du jubilé par M. Haller, l'éminent professeur à la Sorbonne, membre de l'Institut; M. Etard, professeur à l'Ecole municipale de chimie; M. A. Guyot, professeur à l'Université de Nancy. La délégation allemande comprenait une dizaine de savants, dont Emile Fischer, P. Friedlander, C. Duisberg, M. Delbrück, etc. Les chimistes hollandais étaient représentés par le professeur P. van Romburgh.

Le 26, à 11 heures, à la Royale Institution, eut lieu la remise des adresses et des médailles. La cérémonie, présidée par M. Raphaël Meldola, président de la *Chemical Society of London*, commença par la présentation, à sir William Perkin, de son portrait peint par M. A.-S. Cope, A. R. A. et du modèle en plâtre du buste du jubilaire, dont la copie en marbre est destinée à la salle des séances de la *Chemical Society*. Puis le professeur Emile Fischer lut l'adresse et remit la médaille Hoffmann de la *Deutsche chemische Gesellschaft*.

En présentant la médaille en or de Lavoisier et l'adresse de la Société chimique de Paris, M. Haller dit aussi quelques mots au nom des souscripteurs français. Sir William Perkin répondit combien il était honoré de voir, en cette circonstance, son nom associé à celui de Lavoisier. Il a ajouté qu'au cours de sa carrière, il avait souvent été en relation avec nos chimistes français les plus éminents. Les teinturiers français ont été parmi les plus empressés à se servir de la mauvéine dans leurs usines. C'est également la France qui a été la première à reconnaître ses services en lui décernant, en 1859, trois ans après la découverte de la mauvéine, une médaille d'argent, d'abord, et plus tard une médaille d'or. Il fut toujours reconnaissant pour cet encouragement et pour la manière généreuse avec laquelle il a été traité par les Français qui employaient ses produits.

Puis furent présentées les adresses de la *Scientific and technical Chemists of Austria* par le professeur P. Friedlander, des chimistes de Hollande par le professeur P. van Romburgh, celle du *Verein deutscher Chemiker*, par les professeurs C. Duisberg et M. Delbrück.

L'adresse de la Société industrielle de Mulhouse était accompagnée de la grande médaille d'honneur de cette société. En la remettant, M. Haller s'exprima ainsi :

« A la marque de haute estime qu'ils vous ont donnée, il y a de longues années, mes compatriotes de la Société industrielle de Mulhouse ont tenu à en ajouter une autre en vous décernant aujourd'hui leur grande médaille d'honneur et le titre de correspondant. Il m'a été particulièrement agréable d'avoir été choisi par mes collègues de la grande cité industrielle pour vous offrir, de la part de la Société, cette médaille et l'adresse qui l'accompagne. »

La présentation est continuée par les adresses de la *Chemical Society of London* par M. R. Meldola, F. R. S.; *Society chemical Industry* par M. E. Divers; *Institute of Chemistry* par M. P. Frankland; *Society of Dyers and Colourists* par sir T. Wardle. Un discours du président Meldola clôtura la séance.

Le soir, eut lieu, à l'Hôtel Métropole, un grand banquet auquel tous les étrangers avaient été invités, ainsi que quelques personnages de la Cité. Le président Meldola avait à sa droite : sir William Perkin, et à sa gauche le prince Guillaume Stolberg-Wermgrode, représentant l'ambassadeur allemand (M. Cambon, ambassadeur français, empêché, s'était fait excuser); puis M. Haldone, ministre de la Guerre; le professeur Haller; R. Hon. lord Alverstone, Lord Chief Justice; puis, de l'autre côté, M. Fischer; de Berlin; lord Rayleigh, lord Kelvin, etc., en un mot, un grand nombre de notabilités gouvernementales et tout ce qui compte parmi les sommités scientifiques et industrielles.

A l'heure des speechs, le président a porté le toast traditionnel au roi, à la reine et à la famille royale, puis a donné successivement la parole à lord Halsbury, Right hon. R. B. Haldone, ministre de la Guerre; à sir H. Rosco qui a prononcé le toast aux visiteurs; à *E. Fischer* et *A. Haller* qui y ont répondu; à lord Alverstone; à M. Duisberg, d'Elberfeld; à sir R. Pullar qui, en Angleterre, a le premier appliqué la mauvéine en teinture, et enfin à sir Broadbent. Le lendemain, garden-party donné par M. et Mme Perkin dans leur maison The Chesnust, Sudbury. Avant de s'y rendre, on a visité l'ancienne fabrique de mauvéine, qui est à 2 ou 3 kilomètres de là et dans laquelle on ne fait plus rien, et puis on a passé la journée très agréablement.

On a montré les laboratoires du jubilaire où il a fait tout seul, et sans le concours d'aucun préparateur, toutes ses découvertes, depuis ses nombreuses synthèses, jusqu'à ses recherches sur les pouvoirs rotatoires magnétiques des substances organiques.

La fête s'est enfin terminée le 27, à 9 heures du soir, par une belle soirée-réception donnée par M. et Mme Perkin au Lealherseller's Hall St Helens Place, avec concert vocal et instrumental, buffet, etc.

Comme épilogue, l'Université de Leeds a conféré, le 4 août, au jubilaire, ainsi qu'à M. M.-A. Grandidier et A. Haller de l'Institut, Liebermann, v. Martius, Caro, Rubens et à plusieurs autres personnalités anglaises et étrangères le *Doctorat honoris causa*, avec le cérémonial habituel.

L. L.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 118. — Tome X — 1er Octobre 1906

TRAITEMENT DES TRYPANOSOMIASES PAR LES COULEURS DE BENZIDINE

Par MM. M. NICOLLE et F. MESNIL, chefs de laboratoire à l'Institut Pasteur.

Ehrlich et Shiga (1) ont fait connaître, il y a deux ans, un médicament coloré, le Trypanroth, susceptible d'influencer favorablement les affections à trypanosomes et en particulier le Mal de caderas expérimental. Après nous être rendu compte de l'action, si curieuse, de ce médicament, nous avons eu la pensée de soumettre à une étude systématique la série de matières colorantes à laquelle il appartient, c'est-à-dire la série des couleurs dites de benzidine. Rappelons que celles-ci (Griess-Böttiger) sont constituées, dans leur forme la plus simple (disazoïques), par une molécule d'une base diazotée (benzidine ou homologue) — sorte de noyau — unie soit à deux molécules (identiques ou non) d'un phénol ou d'une amine aromatique, soit à une molécule d'un phénol et à une molécule d'une amine aromatique — chaînes latérales du disazoïque, si l'on veut. Il existe donc des dérivés symétriques et des dérivés asymétriques. Certaines couleurs de benzidine, qui contiennent une ou deux molécules d'amine, peuvent, après avoir été diazotées, engendrer à leur tour, par copulation, avec les phénols et les amines, des composés trisazoïques et tétrakisazoïques. Comme on le voit, la famille dont fait partie le Trypanroth comprend, en dehors de centaines de corps déjà connus et utilisés en teinture, un nombre illimité de représentants possibles. Il importait donc de s'orienter au plus vite, sous peine d'être bientôt arrêté par la complexité du sujet. Nous avons été assez heureux pour y réussir et pour apercevoir, dès le début de nos recherches, deux des principales conditions que devaient remplir les corps actifs : nature naphtalénique des chaînes latérales et présence, dans ces chaînes, d'au moins un NH^2, avec au moins deux SO^3H. Notre plan était alors tout tracé. Commencer par les couleurs disazoïques symétriques; étudier d'abord les chaînes benzéniques (vraisemblablement inactives), puis les chaînes naphtaléniques supposées sans action, et enfin les chaînes naphtaléniques préjugées actives. Examiner ensuite, tour à tour, les couleurs symétriques contenant « deux mauvaises chaînes », « deux bonnes chaînes », ou une bonne et une mauvaise chaîne. Expérimenter, en terminant, les dérivés trisazoïques et tétrakisazoïques. Parallèlement à cette revue des chaînes latérales, il était indispensable d'en passer une autre, destinée à nous fixer sur la valeur des noyaux (bases diazotées).

Tel a été notre plan théorique. Pratiquement, il s'est trouvé subordonné à la division des couleurs en existantes et non existantes dans l'industrie. Pour obtenir les premières, nous nous sommes adressés aux principaux Établissements français et étrangers. Les Maisons françaises et plusieurs Maisons étrangères nous ont exprimé leur vif regret de ne pouvoir nous fournir les dérivés que nous désirions, ceux-ci n'étant point du ressort de leur fabrication. Les autres établissements étrangers ont répondu très gracieusement à notre appel ; aussi sommes-nous heureux d'adresser ici nos sincères remerciements aux Fabriques suivantes : *Badische Anilin und Sodafabrik* (Ludwigshafen); *Basler Chemische Fabrik* (**Bl.**, Bâle); *Durand et Cie Huguenin* (Bâle); *Kalle und Co* (**K.**, Biebrich-a-Rhein) ; *Kinzlberger und Co* (Prague) ; *Farwerk Mühlheim. vorm. Leonhardt und Co* (**L.**, Mühlheim-a-Main) ; *Levenstein limited Crumpsall Vale Chemical Works* (**Lev.** Blackley près Manchester) ; *K. Œhler* (**O.**, Offenbach-a-Main); *Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning* (**M.**, Höchst-a-Main) ; qui nous ont offert un grand nombre d'échantillons, en nous indiquant la constitution chimique correspondante. Il nous faut encore remercier, d'une façon toute spéciale, la *Manufacture Lyonnaise de Matières Colorantes* (**MLy.** — Concessionnaire des brevets de la *Maison L. Cassella et Cie* de Francfort), qui a mis à notre disposition une collection très complète de matières colorantes : malheureusement, il lui a été impossible de nous communiquer

(1) *Berliner klin. Wochenschrift*, 28 mars et 4 avril 1904.

la formule de la plupart de ces composés.

Quant à ce qui concerne les dérivés non existants de l'industrie, l'*Actiengesellschaft für Anilin fabrikation* (A., Berlin) a bien voulu nous en fabriquer quelques-uns, et la *Gesellschaft für Chemische Industrie* (Ba., Bâle) un plus grand nombre; ces deux Maisons nous ont également envoyé divers colorants (avec les formules); nous tenons à leur rappeler combien nous avons été sensibles à leur obligeance.

Enfin, après nous avoir permis de puiser largement dans ses produits commerciaux et ses couleurs de collection, les *Farbenfabriken vorm. F. Bayer und C°* (By., Elberfeld) ont consenti à entreprendre avec nous des recherches systématiques sur la « Chromothérapie » des affections à trypanosomes. Nous n'oublierons pas l'accueil cordial que nous avons reçu, l'an dernier, à Elberfeld, l'intérêt porté à nos recherches par le professeur Dreser et l'empressement mis par le chimiste, bien connu, des *Farbenfabriken*, le docteur Heymann, à élaborer avec nous un plan d'études. Nous prions la Direction des *Farbenfabriken* d'accepter ici le témoignage de notre reconnaissance et nous considérons comme un agréable devoir d'associer le nom du docteur Heymann aux nôtres dès les premières lignes de ce travail.

TRAITEMENT DU NAGANA EXPÉRIMENTAL DES SOURIS

Nous avons pris, pour point de départ de nos recherches, le traitement du Nagana expérimental des souris. Le choix de cette infection, comme test-objet, a été dicté par les raisons suivantes. La maladie évolue avec une telle régularité, que l'on peut apprécier même une survie de moins de 24 heures, imputable à la médication. D'autre part, le Nagana représente peut-être la plus sévère des affections à trypanosomes, à coup sûr une des plus importantes. Enfin, le Trypanroth, si efficace dans le Mal de caderas expérimental des souris, l'est manifestement moins dans le Nagana comme l'ont reconnu Ehrlich et Shiga d'abord, puis divers auteurs, ainsi que nous-mêmes. Chacune de nos souris, pesant généralement 15 à 20 grammes, recevait *une fois pour toutes* sous la peau du dos, de quelques heures à un jour et demi après l'apparition des trypanosomes dans le sang, 1 centimètre cube d'une solution aqueuse à 1 0/0 de la couleur employée. Lorsque la couleur se montrait toxique à cette dose, on recommençait le traitement avec un demi ou un quart de centigramme. Ceci dit, nous allons faire connaître les résultats de nos études, en nous référant au plan exquissé tout à l'heure. L'action thérapeutique *maxima, exprimée en jours de retard sur les témoins*, sera seule mentionnée et nous servira de guide dans nos comparaisons. *Il ne sera point question*, pour le moment, *du traitement des rechutes*. Enfin, nous indiquerons, à l'aide des abréviations usitées plus haut (en caractères gras), le nom des Maisons auxquelles nous devons chacun des dérivés appartenant aux groupes actifs; toutefois, lorsqu'il s'agira d'un même corps fourni gracieusement par diverses Maisons, nous nous abstiendrons, naturellement, de citer la Fabrique d'où provient l'échantillon le plus efficace; aussi bien, les différences observées en pareille matière ont-elles été rarement considérables.

RECHERCHES AVEC LES DISAZOÏQUES SYMÉTRIQUES

ÉTUDE DES CHAINES LATÉRALES

Chaines benzéniques.

Lorsqu'une base diazotée (du groupe de la benzidine) se trouve copulée avec un phénol ou amine benzéniques, la couleur résultante manifeste aucune activité. Ainsi, le phénol, le phénétol, l'acide salicylique, la m.phénylène-diamine, la m.toluylène-diamine monosulfo..., unis à la benzidine par abréviation, B. (ou à ses homologues [o.dianisidine (D.), o. tolidine (T.)..., p.diaminodiphénylurée, p.diaminostilbène disulfo...], engendrent des composés dénués de toute efficacité, alors même que le diazo employé fait partie des meilleures bases. Notons que la plupart de ces composés inefficaces ne teintent pas les animaux en expérience.

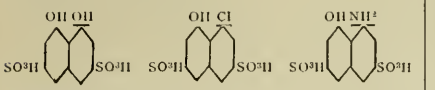
« Mauvaises chaines » naptaléniques.

Ce sont celles qui ne contiennent pas le groupe N^2H ou qui, le contenant, n'offrent pas, d'autre part, au moins deux SO^3H; *les couleurs* correspondantes *teintent, ou non, les souris*. Les « mauvaises chaines » naphtaléniques sont représentées (entre autres) par les trois classes suivantes de corps :

1° *Napthols et leurs dérivés sulfonés dioxynaphtalènes et leurs dérivés sulfonés*, c'est-à-dire : β-naphtol ; β-naphtol mono sulfo 2.6 (acide S de Schaffer. — Remarque générale : les dérivés sulfonés sont couramment désignés par le nom de l'acide correspondant, mais figurent, en réalité, dans la molécule colorante, sous la forme de sel alcalin, habituellement de sel sodique)... β-naphtol disulfo 2.3.6 (ac. R)... β-naphtol trisulfo 2.3.6.8... α-naphtols monosulfo 1.4 (ac. de Néville et Winther), 1.5 (ac. de Clève)... dioxynaphtalènes monosulfo 1.8.4 (ac. S), 2.5.7... dioxynaphtalène disulfo 1.8.3.6 (ac. chromotropique)... combinés à diverses bases : B., D., T., éthoxybenzidine, dichlorobenzidine... m.azoxytoluidine, p.diaminostilbène disulfo...

Comme exemple de chaine naphtalénique ne contenant pas le groupe NH^2, citons encore le chloroxynaphtalène disulfo 1.8.3.6, seul composé de sa famille que nous ayons étudié (avec T.). Il est intéressant de rapprocher ce dérivé, ainsi que l'acide chromotropique, inactifs l'un

et l'autre, de deux composés aminés, « également 1.8.3.6 », l'ac. H et la naphtylène-diamine disulfo 1.8.3.6, actifs l'un et l'autre bien qu'à un degré très différent.



Dioxynaphtalène disulfo 1.8.3.6. (Ac. chromotropique) — Chloroxynaphtalène disulfo 1.8.3.6. — Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6. (Ac. H.)

2° *Naphtylamines et leurs dérivés monosulfonés*, c'est-à-dire : α-naphtylamine, α naphtylamines monosulfo 1.4 (ac. naphtionique), 1.5 (ac. L), 1.6... β-naphtylamine et sa glycine, β-naphtylamine phénylée, β-naphtylamines monosulfo 2.7 (ac. Δ ou F), 2.5 (ac. D ou γ), 2.6 (ac. de Brönner), ac. de Brönner éthylé... combinées à : B., D., T., éthoxybenzidine, benzidine o.disulfo... benzidine sulfone o.disulfo... p.diaminodiphénylurée, m.azoxyaniline, dianinostilbène disulfo...

3° *Aminonaphtols monosulfonés*. — Nous en avons étudié un certain nombre : 1.5.7, 2.3.6, 2.5.7 (ac. J), 1.8.6, 1.8.4 (ca. S), 2.8.6 (ac. G ou γ), le dérivé phénylé de l'ac. G... combinés à B., D., T., éthoxybenzidine, benzidine o.disulfo... m.azoxyaniline ; les couleurs ainsi constituées sont régulièrement inactives. L'acide G, comme tous les aminonaphtols et leurs dérivés, peut se copuler aux diazos non seulement en milieu alcalin, mais encore en milieu acide (Cf. plus loin ce qui concerne l'ac. H) ; dans le premier cas, l'azogroupe s'insère en position 7, dans le second en position 1 ; dans les deux cas, les produits obtenus ne jouissent d'aucun pouvoir thérapeutique.

« *Bonnes chaînes* » *naphtaléniques*.

Nous les avons rencontrées, avec une fréquence variable, soit parmi les *naphtylamines*, *aminonaphtols* et *naphtylène-diamines disulfonés*, soit parmi les *naphtylamines trisulfonées*. Les *colorants* engendrés par l'union de ces corps avec les bases benzidiniques *teintent* presque toujours les animaux, *toujours lorsqu'ils sont actifs*.

1° α-*Naphtylamines disulfo*. — Beaucoup se sont montrées inefficaces : α-naphtylamines disulfo 1.3.6 ou ac. α d'Alén (avec la B. et la T., **By.**), 1.4.6 ou ac. I de Dahl (avec la B. et la D., **By.**), 1,4.8 ou ac. δ ou S de Schöllkopf (avec la B., la D. et la T., **By.**), 1.6.8 (avec la B., la D. et la T., **By.**)...: d'autres très peu actives : α-naphtylamines disulfo 1.3.7 ou ac. β d'Alén (12 heures de retard avec la B., rien avec la D., **By.**), 1.3.8 ou ac. ε (24 heures avec la B., **By.**), 1.4.7 ou ac. III de Dahl (24 heures avec la B., rien avec la D. et la T., **By.**)... Une seule a manifesté un pouvoir thérapeutique moyen, l'α-naphtylamine disulfo 1.5.7 (14 jours et demi avec la B., rien avec la D., **By.**). Les α-naphtylamines disulfo représentent les moins efficaces des « bonnes chaînes » ; la meilleure d'entre elles est évidemment le type 1.5.7 (avec la B.).

2° β-*Naphtylamines disulfo*. — La β-naphtylamine disulfo 2.6.8 ou ac. G ou γ n'a donné qu'un retard de 24 heures (avec la T., **By.**), mais il s'agissait d'une couleur assez peu soluble ; la β-naphtylamine disulfo 2.3.7 ou ac. δ a donné 36 heures avec la B. et rien avec la D. et la T. (**By.**) ; la β-naphtylamine disulfo 2.5.7 a donné 5 jours avec la B. (**By.**), 12 heures avec la dichlorobenzidine (**Ba.**), rien avec la D. et la T. (**By.**). On voit que les β-naphtylamines disulfo se présentent mieux que les α-naphtylamines correspondantes. Le type 2.3.6 ou ac. R va nous en fournir un exemple meilleur encore. C'est la « chaîne latérale » du Trypanroth d'Ehrlich et Shiga. Nous avons pu l'étudier copulée avec *9 bases diazotées diverses*, et voici les résultats de cette étude :

2 molécules d'acide R + 1 mol. de
- Benzidine (**M.**) : 0 (comme l'ont fait remarquer Ehrlich et Sigha, la couleur en question est assez peu soluble ; suffisamment toutefois, d'après nous, pour manifester un pouvoir curatif net, si elle en possédait).
- Benzidine o.monosulfo (**Ehrlich**, **M.**) : ∞ (dans une seule expérience, il est vrai).
- Benzidine o.disulfo (**Ba.**) : 1 jour.
- Benzidine m.monosulfo (**Ba.**) : 0.
- Benzidine m. disulfo (**Ba.**) : 0.
- Dichlorobenzidine (**A. Ba.**, **L.**, **Lev.**, **O.**) : 4 jours.
- Tolidine, (**A.**, **By.**, **L.**) : 8 jours.
- Benzidine sulfone (**Ba.**) : 0.
- Benzidine sulfone o. disulfo (**Ba.**) : 0.

La supériorité de l'acide R sur ses congénères n'est donc pas à discuter ; mais, comme toutes les « bonnes chaînes », il se trouve influencé dans son activité par la nature de la base à laquelle on l'unit. Inefficace avec la B., les B. m.sulfo et disulfo, les B. sulfone et sulfone o.disulfo, il demeure médiocre avec la B. o.disulfo, s'améliore avec la dichlorobenzidine, encore plus avec la T., pour devenir bon avec la B., o.monosulfo.

3° *Aminonaphtols disulfo*. — L'aminonaphtol disulfo 2.8.3.6. ou ac. 2 R n'a rien donné (avec la B., **A.**) ; l'aminonaphtol disulfo 1.5.2.7 a donné 24 heures de retard avec la B., rien avec la D. et T. (**By.**) ; l'aminonapthol disulfo 2.3.6.8 a donné 24 heures (avec la B., **A.**) ; l'aminonapthol disulfo 1.8.2.4 ou ac. SS a donné 3 jours (avec la D., **A.**, **Lev.**) ; l'aminonaphtol disulfo 2.5.1.7 a donné 5 jours avec la B. (**Ba. By.**), 3 jours et demi avec la m.azoxyaniline (**Ba.**), 3 jours et demi avec la D. (**By.**) et 24 heures avec la T. (**By.**) ; l'aminonaphtol disulfo 1.8.4.6 ou ac. K a donné 5 jours et demi avec la B. (**By.**, **K.**) et 18 jours avec la T. (**By.**). Mais le meilleur de tous les aminonaphtols disulfo est, sans contredit, le type 1.8.3.6 ou

acide H. Nous avons été assez heureux (grâce, surtout, à l'obligeance des *Farbenfabriken*) pour pouvoir expérimenter l'action des dérivés que cet acide forme avec 2.4 *bases diazotées différentes* en réalité 27 ; nous parlerons, plus loin, des trois dernières.

Nos expériences peuvent encore se résumer ainsi :

B. Bl., By., Lev., M., Mhy., O.): 7 jours et demi.	D. A., By., Lev., MLy., O : 14 jours.	T. (By., Ley., MLv. : ∞.
B. o.nitro By. : 2 jours et demi.		T. o.nitro By : 2 jours.
B. o.dinitro By.): 12 heures.		
B. o.sulfo By.,: 24 heures.		
B. o.disulfo (By.) 36 heures.		
B. m.disulfo (By.) : 12 heures.		T. m.disulfo (By.): o.
B. o.dichloro (By. : ∞.	D. o.dichoro By.) : 10 jours.	T. o. dichloro By.) : o.
B. o.dibromo (By : o.		
B. o.tétrabromo By.) : o.		
B. sulfone o.disulfo (By.) : o.		
p. Diaminodiphénylamine By.) : 5 jours.		
p. Diaminodiphénylamine m. sulfo By.) : 6 jours.		
p. Diaminodiphénylurée By. : 18 jours.		
p. Diaminodiphénythiourée By.) : 8 jours.		
m. Diaminodiphénylurée (By.): 12 heures.		
m. Azoxyaniline (By. : 12 heures.		
p. Diaminostilbène m.disulfo By.) : 12 heures.		
p. Diaminophénylglycoléther By.) : 11 jours.		

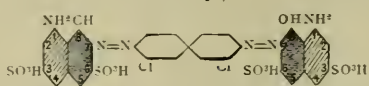
2 mol. p. ac. H — 1 mol. de

La nature des diazos auxquels on combine l'aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 offre donc une grande importance. Si nous envisageons d'abord la triade classique : B., D., T., nous voyons que l'activité des composés, engendrés par leur union avec l'ac. H. croît de la B. à la T. Examinons, maintenant, l'influence de diverses substitutions dans la molécule de benzidine ; nous trouverons que l'on augmente considérablement l'efficacité des couleurs par l'introduction de deux atomes de Cl. — qu'on la diminue beaucoup par celle d'un groupe o.nitro de 2 groupes o.nitro, d'un groupe o.sulfo, de 2 groupes o.sulfo, et de 2 groupes m.sulfo, — et qu'on la réduit à zéro quand il s'agit de 2 groupes o.bromo et, *a fortiori*, de 4 (dans ce dernier cas, les animaux ne sont même plus teintés ; exemple unique, observé par nous, chez les dérivés de l'ac. H). Il est curieux de voir quel effet diamétralement opposé produisent les deux halogènes Cl et Br. La D. o.dichlorée tombe au-dessous de la D. ; la T. perd énormément quand on la transforme en T. o.nitro et n'engendre plus que des corps inactifs lorsqu'elle passe à l'état de T. o.dichloro ou m. disulfo. La benzidine sulfone o.disulfo ne vaut rien : la m.azoxyaniline et le p.diaminostilbène m.disulfo constituent les noyaux très médiocres ; la p.diaminodiphénylamine et son dérivé m.sulfo valent beaucoup mieux : enfin, le p.diaminophénylglycoléther les dépasse notablement. La p.diaminodiphénylurée sur laquelle nous reviendrons) représente un diazo des plus intéressants : la substitution de CS à CO c'est-à-dire de S à O, qui en fait la p.diamidodiphénithiourée, abaisse fortement son activité; quant à la m.diaminodiphénylurée, elle se montre quasi inefficace.

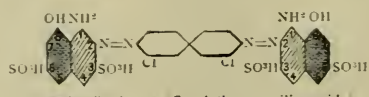
Les aminonaphtols disulfo peuvent s'unir aux diazos non seulement en milieu alcalin (comme dans les couleurs étudiées jusqu'ici), mais encore en milieu acide. Le mode d'insertion de l'azogroupe se trouve alors complètement interverti. Prenons par exemple l'ac. H, sur lequel l'azogroupe s'insère en position 7 (c'est-à-dire en ortho, par rapport à l'auxochrome OH), quand la copulation est réalisée en milieu alcalin. Si nous opérons en milieu acide, le chromophore N = N va venir se fixer en 2 (c'est-à-dire en ortho par rapport à l'auxochrome NH^2). Dans le premier cas, l'aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 « regarde » donc la base diazotée par son noyau α-naphtol ; dans le second, par son noyau α-naphtylamine. Que va-t-il en résulter, au point de vue des propriétés thérapeutiques ? Pour nous en faire une idée, nous avons comparé, entre eux, les deux composés suivants.

Dichlorobenzidine + ac. H cop. en milieu alcalin (By.).

Dichlorobenzidine + ac. H cop. en milieu acide (By.).



o Dichlorobenzidine — ac. H. (*Copulation en milieu alcalin.*



o Dichlorobenzidine + ac. H. *Copulation en milieu acide.*

Le premier donne des solutions d'un bleu violet foncé, opaques même à la lumière ; il colore fortement les animaux et peut les guérir à la suite d'une seule injection. Le second donne des solutions d'un violet rose, transparentes à la lumière ; il teinte faiblement les souris et n'a jamais déterminé de survie excédant 5 jours.

Inutile d'insister sur la conclusion qu'impose le parallèle précédent.

Grâce à ce fait, que les bases benzidiniques diazotées ne fixent que successivement les deux chaînes latérales qu'on se propose de leur souder, avec un intervalle (nous allions dire une incubation) parfois notable, il est facile de produire, dans nombre de cas, des dérivés asymétriques (*ubi infra*) ; on sait tout le parti que l'industrie a tiré de cette curieuse propriété, aux allures quasi-vitales. Parmi ces dérivés, les plus intéressants peut-être sont ceux que fournissent les copulations successives, en milieu acide et alcalin, d'un même aminonaphtol. Nous avons pu étudier, à ce point de vue, 5 couleurs, dans chacune desquelles une molécule de diazo avait été unie, d'une part, à une molécule d'ac. H copulée « acidiquement », d'autre part à une molécule d'ac. H copulée « basiquement » ; les résultats obtenus, mis en parallèle avec ceux que fournit l'ac. H combiné « basiquement-basiquement » aux mêmes noyaux, ne permettent, comme on va le voir, aucune conclusion nette. Nous attribuons ce fait à la difficulté d'obtenir, dans la plupart des cas, des dérivés « ac.-alc. » exempts d'un excès du composé « ac.-ac. » ou du composé « alc.-alc. ».

	Ac. H. alcalin-alcalin.	Ac. H. acide-alcalin.
Benzidine (**By.**).....	7 jours 1 2.	6 jours.
Dianisidine (**By.**)....	14 jours.	6 jours.
Tolidine (**By.**).....	∞	∞
p. Diaminodiphénylamine (**By.**).....	5 jours.	8 jours.
p. Diaminostilbène m. disulfo (**By.**)	1 2 jour.	1 jour.

Revenons à l'ac. H copulé en milieu alcalin, et étudions maintenant l'influence des substitutions opérées dans le groupe NH^2 en remplaçant, par exemple, un H soit par le groupe CH^2COOH (pour obtenir la glycine de l'ac. H), soit par le groupe $COCH^2$ (pour engendrer un dérivé acétylé).

La *glycine de l'ac.* H a été expérimentée en combinaison avec 4 bases, et voici ce que nous avons constaté :

2 mol. de glycine de l'ac. H + 1 mol. de	Benzidine (**By.**) : 8 jours. Dianisidine (**By.**): 2 jours 1 2. Tolidine (**By.**) : 3 jours. p. Diaminodiphénylamine (**By.**) : 7 jours 1 2.

La glycine paraît donc supérieure à l'ac. H vis-à-vis de la p. diaminodiphénylamine et égale vis-à-vis de la B. ; elle lui reste certainement très inférieure en ce qui concerne la D. et la T.

Le *dérivé acétylé de l'ac.* H n'a manifesté aucun pouvoir thérapeutique ni avec la D., ni avec la dichlorobenzidine (**Ba.**).

4° *Naphtylène-diamine disulfo.* — La naphtylène-diamine disulfo 1.8.3.6 s'est montrée inefficace avec la B. ; elle a donné 12 heures de retard avec la D. et 24 avec la T. La naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6 a permis des survies illimitées avec la B.

5° *Naphtylamines trisulfo.* — Ainsi qu'on va le voir, celles que nous avons étudiées jusqu'ici n'ont pas donné de résultats très brillants. Les α-naphtylamines trisulfo 1.4.6.8 et 1.3.5.7 n'agissent pas (avec la B., **By.**) ; l'α-naphtylamine trisulfo 1.3.6.8 n'agit pas avec la B. et donne un jour de retard avec la dichlorobenzidine (**By.**, **Ba.**). La β-naphtylamine trisulfo 2.3.6.8 n'agit pas (avec la B. et la T., **By.**) ; la β-naphtylamine trisulfo 2.4.6.8 donne 12 heures de retard avec la T. (**By.**) ; la β-naphtylamine trisulfo 2.3.6.7 n'agit pas avec la T. et la D. et donne 2 jours de retard avec la B. (**By.**). Il semble donc que si la présence de 2 sulfogroupes constitue pour les chaînes latérales un facteur d'efficacité indispensable, l'addition d'un troisième groupe SO^3H offre plus d'inconvénients que d'avantages.

Conditions d'activité des chaînes latérales.

Les recherches précédentes peuvent se résumer ainsi : il existe des familles de corps dont tous les représentants constituent de « mauvaises chaînes » ; ce sont, d'une part, les noyaux benzéniques, d'autre part, les noyaux naphtaléniques qui ne possèdent point de groupe NH^2 ou qui, en possédant, n'offrent pas, au moins, 2 groupes SO^3H ; ces mauvaises chaînes, copulées avec *n'importe quelles bases* (y compris les meilleures), engendrent *toujours* des colorants inactifs. Il existe, d'autre part, des familles de corps dont certains représentants constituent des « chaînes parfaites », tandis que d'autres offrent une efficacité plus ou moins réduite, et que le reste demeure sans valeur aucune (naphtylamines, aminonaphtols et naphtylène-diamines disulfo ; naphtylamines trisulfo). A quoi peut-on attribuer les différences observées dans ce dernier cas ? Il faut, évidemment, faire la part de la base associée et nous montrerons plus loin la haute importance de ce facteur. Mais il faut aussi, pour commencer, faire la part des chaînes elles-mêmes, d'autant que certaines semblent dénuées d'activité avec toutes les bases possibles (du moins est-il permis de le supposer, quand on constate l'absence de pouvoir thérapeutique avec les trois termes du groupe B., D., T., dont *les deux extrêmes* peuvent être si différemment influencés par les chaînes qu'on leur combine — *ubi infra*).

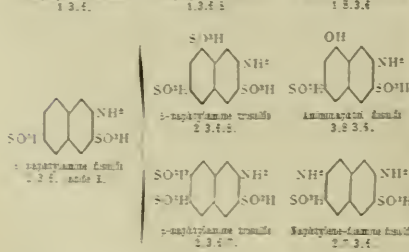
Faire la part des chaînes, c'est rechercher dans leur structure, par la méthode comparative, les raisons de leur efficacité, nulle, faible ou marquée. On conçoit immédiatement l'extrême complexité d'un tel problème. Pour en aborder l'étude avec quelque chance de succès, ne faudrait-il pas, en effet, posséder tout d'abord des centaines de disazoïques symétriques, dont la préparation à l'état pur, toujours très minutieuse et parfois très difficile, représenterait un labeur gigantesque et en partie stérile (car nous ne

connaissons point encore le mode de formation de nombre des composants nécessaires à la synthèse de ces dérivés. Nous nous estimons heureux, pour le moment, du matériel que nous devons à l'obligeance de l'industrie des matières colorantes et notamment des *Farbenfabriken* : il est assez varié et a coûté déjà beaucoup de travail et de soins. Grâce à lui, nous avons pu faire quelques observations intéressantes et ces observations conduiront sans difficulté, pensons-nous, à l'établissement de *lois partielles*, le jour où notre collection aura grandi.

Notre méthode comparative est basée sur le raisonnement suivant : Puisque les conditions indispensables pour la réalisation d'une « bonne chaîne » peuvent se réduire à la présence de deux groupes SO^3H et d'un groupe NH^2 (dans un noyau naphtalénique), les dérivés les plus simples, susceptibles de satisfaire à ces conditions, c'est-à-dire les *naphtylamines disulfo*, *doivent être pris comme point de départ*. On commencera par établir une série de familles d'après la position des 2 sulfogroupes *fondamentaux*. Puis, dans chaque famille, on tâchera de faire successivement la part : du groupe NH^2 *fondamental* (parallèle des α et β-naphtylamines disulfo à groupes SO^3H identiques) ; d'un groupe SO^3H surajouté (passage aux naphtylamines trisulfo) ; d'un groupe NH^2 surajouté (passage aux naphtylène-diamines disulfo) ; enfin, d'un groupe OH surajouté (passage aux aminonaphtols disulfo).

Cette méthode est simple et logique ; sans nous demander, quant à présent, quelles peuvent en être les limites, nous allons indiquer les résultats que nous lui devons.

Sulfogroupes fondamentaux 5.7. — Ils réalisent certainement une position favorable, puisque l'α-naphtylamine 1.5.7 constitue la meilleure chaîne de sa famille et que la β-naphtylamine 2.5.7 possède une certaine activité ; dans l'un et l'autre cas, cette activité ne se manifeste d'ailleurs qu'avec la B. (on en verra plus loin la raison).



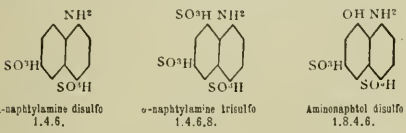
Sulfogroupes fondamentaux 3.6. — On peut dire que l'α-naphtylamine 1.3.6 est *virtuellement* active, tandis que la β-naphtylamine 2.3.6 l'est *réellement*. La première devient plus ou moins efficace par substitution des groupes SO^3H, NH^2 et OH à l'atome H n° 8 de la molécule ; la seconde semble, au contraire, perdre son efficacité dans les mêmes conditions, tandis qu'elle devient active *en combinaison avec la* B., lorsque les substitutions intéressent l'atome H n° 7. Quelques détails ne seront pas superflus. L'α-naphtylamine 1.3.6 (inefficace par elle-même), transformée en α-naphtylamine trisulfo 1.3.6.8 (cette transformation et toutes celles dont il sera question par la suite ne représentent, bien entendu, que des *transformations théoriques*, inspirées par la comparaison des diverses chaînes qui possèdent les mêmes groupes fondamentaux), manifeste un léger pouvoir curatif, tout au moins avec la dichlorobenzidine ; transformée en naphtylène-diamine disulfo 1.3.6.8, elle montre encore cette faible propriété (avec la D. et la T. ; enfin, transformée en aminonaphtol disulfo 1.3.6.8 (acide H), elle devient active au plus haut point. Mais elle le devient *d'autant plus que l'influence du groupe surajouté* OH *se fait sentir plus complètement*. Ce qui le prouve bien, c'est la différence de pouvoir thérapeutique, offerte par la couleur : « dichlorobenzidine + ac. H », selon que la copulation a été pratiquée en milieu alcalin ou en milieu acide. Dans le premier cas, le « noyau α-naphtylamine » de la chaîne latérale tourne le dos au diazo qu'on nous permette cette image triviale) et l'effet curatif peut être maximum ; dans le second, il regarde au contraire le diazo, comme dans l'α-naphtylamine trisulfo 1.3.6.8, et la supériorité sur cette dernière qui se confond, évidemment ici, avec la supériorité du substituant OH sur le substituant SO^3H n'est plus que de 4 jours de survie.

La β-naphtylamine 2.3.6 (efficace par elle-même), transformée en β-naphtylamine trisulfo 2.3.6.8, baisse énormément d'activité (1/2 jour de survie avec la T., au lieu de 8 jours) ; transformée en aminonaphtol disulfo 2.8.3.6, nous ne pouvons savoir, d'après nos expériences, si elle fléchit avec la B., la β-naphtylamine disulfo 2.3.6 = O — avec la même B., l'aminonaphtol disulfo 2.8.3.6 = O pareillement, mais, en tout cas, elle ne gagne point. Elle paraît donc, comme nous le disions, se comporter à l'inverse de l'α-naphtylamine disulfo 1.3.6 (dont elle ne diffère que par la situation du groupe NH^2 et, corrélativement, par le point d'insertion de l'azo-groupe), quand l'H n° 8 de la chaîne vient à être substitué. Lorsque la substitution a lieu en 7, il en va autrement, ajoutons-nous ; en effet, la β-naphtylamine disulfo 2.3.6, transformée en β-naphtylamine trisulfo 2.3.6.7, augmente d'activité avec la B. (tandis qu'elle devient inefficace avec la T. ; on en verra plus loin la raison), et, transformée en naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6, elle acquiert des propriétés thé-

rapeutiques très marquées (tout au moins avec la B.).

Sulfogroupes fondamentaux 6.8. — Ils représentent, sûrement, une mauvaise position, car l'α-naphtylamine disulfo 1.6.8 se montre inefficace et le demeure quand on la transforme en α-naphtylamine trisulfo 1.4.6.8, et la β-naphtylamine disulfo 2.6.8. très médiocre, ne gagne rien à devenir la β-naphtylamine trisulfo 2.4.6.8, ou l'aminonaphtol disulfo 2.3.6.8 et perd son peu d'activité en passant à l'état de β-naphtylamine trisulfo 2.3.6.8.

Sulfogroupes fondamentaux 3.7. — Ils sont peut-être un peu supérieurs aux précédents, car si l'α-naphtylamine disulfo 1.3.7, très médiocre, devient inefficace quand on la transforme en α-naphtylamine trisulfo 1.3.5.7 (on voit du même coup que l'α-naphtylamine disulfo 1.5.7, que nous savons active, perd complètement ses propriétés thérapeutiques en subissant la transformation en α-naphtylamine trisulfo 1.3.5.7) — par contre, la β-naphtylamine disulfo 2.3.7, médiocre, gagne un peu en passant à l'état de β-naphtylamine trisulfo 1.3.6.7 (mais, seulement, pour ce qui concerne sa combinaison avec la B., — voir, toujours, *infra*).



α-naphtylamine disulfo 1.4.6. — α-naphtylamine trisulfo 1.4.6.8. — Aminonaphtol disulfo 1.8.4.6.

Sulfogroupe fondamental 4.6. (étudié, seulement, dans l'α-naphtylamine disulfo 1.4.6). — L'α naphtylamine disulfo 1.4.6, pratiquement inefficace, est cependant virtuellement active. Si elle ne paraît pas le devenir par transformation en α-naphtylamine trisulfo 1.4.6.8, elle le devient, très fortement, par transformation en aminonaphtol disulfo 1.8.4.6 (acide K).

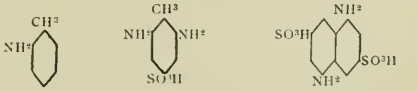
Il nous a été impossible d'appliquer notre méthode comparative aux groupes 4.8 (sans action, dans l'α-naphtylamine disulfo 1.4.8), 3.8 (très médiocre dans l'α-naphtylamine disulfo 1.3.8), 4.7 (très médiocre aussi, dans l'α-naphtylamine disulfo 1.4.7), ... et 2.7 (très médiocre dans l'aminonaphtol disulfo 1.5.2.7), 2.4 (actif, avec la D., dans l'aminonaphtol disulfo 1.8.2.4), 1.7 (actif, avec plusieurs bases, dans l'aminonaphtol disulfo 2.5.1.7).

Si l'on a bien suivi notre exposé, malheureusement un peu aride, on pensera sans doute, avec nous, qu'il sera aisé, à un moment donné, d'établir ce que nous nommions des lois partielles. De nouvelles couleurs en nombre relativement modéré, mais convenablement choisies, le permettraient peut-être assez rapidement.

Pour l'instant, nous conclurons que *les meilleures chaînes latérales sont celles qui contiennent* — sous certaines conditions, dont les unes dépendent de la chaîne elle-même et les autres des bases associées — *les sulfogroupes* 5.7, 4.6 *et surtout* 3.6 (l'acide R, l'acide H et la naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6 ne sont-elles point incontestablement, jusqu'ici, nos meilleures chaînes ?)

ÉTUDE DES BASES DIAZOTÉES

Le titre de notre travail indique implicitement que, seule, la famille de la benzidine (et homologues) est capable de fournir de « bonnes bases ». Les diazos benzéniques ou naphtaléniques ne sauraient convenir, en effet, même copulés avec les « meilleures chaînes » (1). Il est aisé de le prouver par des exemples typiques. Prenons, d'abord, les *monamines benzéniques*. Une molécule d'aniline diazotée, unie à une molécule d'acide K (**K**), correspond pratiquement à la moitié de la couleur active : « B + ac. K » (**K**). Pareillement, et sous une forme volontairement triviale, nous dirons que si l'on coupe en deux 1 molécule de la couleur : « T + ac. H », et si l'on ferme ensuite chacune des solutions de continuité avec un atome d'H, on obtiendra 2 molécules de la demi-couleur : « Toluidine diazotée + ac. H » (**By**). Or, les « demi-couleurs » « B + ac. K » et « T + ac. H », administrées aux souris, les teintent très vivement, il est vrai, mais d'une façon passagère et ne produisent aucun effet thérapeutique, même en réitérant les injections. Si donc de tels dérivés, nés, pour ainsi dire, de la division symétrique de corps très actifs, demeurent absolument inefficaces, il n'y a certainement rien à attendre de tous les azoïques dont la base est fournie par une monamine benzénique. Rien, non plus, de ceux où le « noyau » est représenté par une *diamine benzénique*, ainsi que le prouve l'absence de tout pouvoir curatif du composé : « toluylène-diamine monosulfo 2.6.4 + 2 molécules d'ac. H » (**By.**). Rien encore des couleurs obtenues en copulant les *bases naphtaléniques* avec les meilleures chaînes, comme dans le colorant inefficace : « naphtylène-diamine disulfo 1.5.3.7 + 2 molécules d'ac. H » (**By.**).



o. Toluidine Toluylène-diamine monosulfo 2.6.4. Naphtylène-diamine 1.5.3.7.

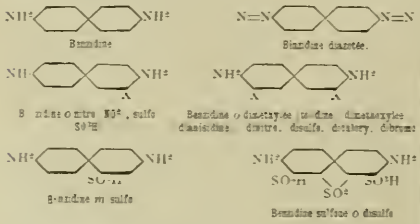
Il faut donc recourir, de toute nécessité, aux *bases benzidiniques*, c'est-à-dire aux *diamines* aromatiques dans lesquelles les deux hexagones (qui forment le squelette du composé) sont situés bout à bout (et non accolés latéralement, comme c'est le cas pour les bases naphtaléniques). Cette union bout à bout peut se faire soit

(1) La *primuline* diazotée non plus.

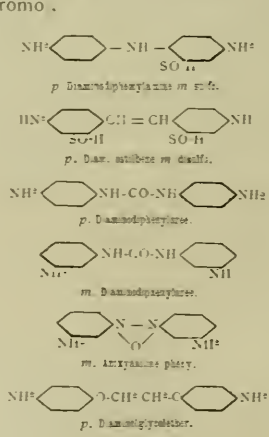
directement benzidine et ses dérivés mono-, bi-, poly-substitués), soit par l'intermédiaire d'un groupe ou d'un atome bivalent, de nature très variable (p.diamidoniphénylamine, p.diamidoniphénylurée, p.diamidostilbène, p.diamido-phenylglycoléther, m.azoxyaniline...). Dans l'un et l'autre cas, les couleurs engendrées par la combinaison de ces bases avec les *phénols* ou *amines aromatiques* jouissent très souvent de la *propriété substantive* (c'est-à-dire du pouvoir de teindre le coton sans mordant ; dans l'un et l'autre cas, les couleurs engendrées par la combinaison de ces bases avec de *bonnes chaines* jouissent très souvent de la faculté de détruire les trypanosomes *in vivo*. Cette faculté, qui obéit donc à des lois plus étroites que la faculté substantive, s'est rarement montrée absente dans nos expériences, mais, par contre, elle s'est manifestée à des degrés très inégaux. Est-il possible d'en déterminer les raisons ?

La chimie nous apprend qu'une des conditions essentielles de la substantivité réside en la position occupée par les deux groupes aminogènes diazotables. Si ces groupes sont situés en para, vis-à-vis de la liaison benzénique, les colorants formés ont les plus grandes chances de teindre directement les fibres végétales ; si ces groupes sont situés en méta, les chances diminuent énormément ; enfin, s'ils sont situés en ortho, elles disparaissent à l'ordinaire. Les différences observées par nous, au point de vue curatif, entre la p.diamidoniphénylurée et la m.diamidoniphénylurée sont absolument de même ordre. On nous fera sans doute remarquer le danger qu'il y aurait à trop généraliser, car la m.azoxyaniline, combinée à l'aminonaphtol disulfo 2.5.1.7, n'a pas donné de trop mauvais résultats. Nous répondrons que, d'après les données classiques, cette base, quoique ayant ses aminogroupes en m., fournit — sans doute à cause de sa structure très spéciale — des dérivés parfaitement substantifs.

Envisageons, à présent, en elles-mêmes, les *deux classes de « noyaux » benzidiniques*, indiquées tout à l'heure.



D'une façon générale, la *benzidine* représente une bonne base. Qu'adviendra-t-il si l'on remplace un ou plusieurs de ses atomes d'H par des atomes ou des groupes monovalents ? L'effet produit dépend, à la fois, de la *position* et de la *nature des éléments substituants*. La chimie enseigne que les substitutions en ortho, vis-à-vis de la liaison benzénique, diminuent ou suppriment la faculté de teindre directement le coton ; exception faite pour le cas des groupes bivalents qui remplacent, en même temps (en ortho), un H de chacun des hexagones, par exemple le groupe sulfone SO^2. Nos expériences ont toujours montré que les substitutions en ortho (par rapport à la liaison, y compris le cas de la benzidine-sulfone, engendraient des bases très mauvaises, voire inefficaces. Voilà pour la position des groupes substituants ; quelle est maintenant l'influence de leur nature ? Les groupes CH^3 et OCH^3, que nous rencontrons deux fois substituants en ortho dans la tolidine et la dianisidine, ont une action généralement favorable. Nous reviendrons, plus loin, sur la triade B., D., T., couramment employée par l'industrie des couleurs directes ; disons, dès à présent, que la D. offre constamment des propriétés intermédiaires à celles de la B. et de la T. L'influence des groupes o.nitro et o.dinitro paraît mauvaise, — celle des groupes o.disulfo et, bien entendu, m.sulfo et m.disulfo également — celle du groupe o.sulfo varie selon les chaînes associées — celle du groupe o.dichloro suivant les bases (ce groupe manifeste un véritable antagonisme vis-à-vis des groupes OCH^3 (*D.*) et surtout CH^3 (*T.*). — enfin celle du groupe o.dibromo semble déplorable (inutile de parler du groupe o.tétrabromo).



Quant aux *bases dans lesquelles les deux hexagones sont réunis par un groupe bivalent*, elles paraissent, autant qu'on en peut juger d'après nos recherches, inférieures aux bases benzidiniques proprement dites. La meilleure semble être la diaminodiphénylurée ; puis, viennent le diaminophénylglycoléther et la diaminodiphénylamine (dont un seul sulfogroupe

en méta ne modifie point les propriétés d'une façon appréciable ; quant au diaminostilbène m.disulfo, il se montre franchement mauvais (peut-être, en partie, à cause de la position de ses deux groupes SO^3H).

De même qu'il existe de bonnes et de mauvaises chaînes, il existe donc de bonnes et de mauvaises bases. Ces dernières, combinées aux meilleures chaînes, ne donnent jamais naissance qu'à des dérivés inactifs : nous pensons toutefois que le nombre des mauvaises bases doit être relativement restreint.

De même que la valeur d'une « bonne chaîne » dépend de la constitution chimique de celle-ci et de la nature des diazos avec lesquels on la combine, de même encore l'efficacité d'une « bonne base » se trouve liée et à la structure de cette base et à celle des chaînes qu'on lui adjoint. L'influence des bases sur les chaînes a été étudiée en détail dans ce chapitre : l'influence inverse peut-elle être élucidée à son tour ? Malgré le nombre relativement limité de nos expériences, nous avons réussi à dépister l'*une*, au moins, *des lois partielles* qui régissent des rapports si obscurs en apparence. Cette loi concerne l'influence des *sulfogroupes 6 et 7 des chaînes, sur la valeur comparée des bases* qui forment : la *triade classique* (*B.*, *D.*, *T.*), — le *couple* : B. et m.azoxyaniline, et le *couple* : B. et dichlorobenzidine.

Nous ne serions pas étonnés que notre loi concernât, d'une façon générale, tous les « substituants » en 6 et 7, mais les éléments nous ont manqué jusqu'ici pour étudier cette question.

Triades : *B.*, *D.*, *T.* — Toutes les fois que la chaîne (plus ou moins active) possède un groupe SO^3H en position 6, le pouvoir thérapeutique de la couleur engendrée croît de la B. vers la T. Exemples : la β-naphtylamine disulfo 2.3.6; les aminonaphtols disulfo 1.8.4.6 et 1.8.3.6 (lorsque l'on remplace l'acide H par sa glycine, ce qui détruit l'intégrité du groupe NH^2 la loi s'intervertit, est-ce là un fait général ?) ; la naphtylène-diamine 1.3.8.6.

Toutes les fois que la chaîne (plus ou moins active) possède un groupe SO^3H en position 7, le pouvoir thérapeutique de la couleur croît de la T. vers la B. Exemples : les α-naphtylamines disulfo 1.3.7, 1.4.7 et 1.5.7 ; les β-naphtylamines disulfo 2.3.7, 2.5.7 ; les aminonaphtols disulfo 1.5.2,7 et 2.5.1.7.

Enfin, lorsqu'il y a présence simultanée d'un groupe SO^3H en 7 et d'un SO^3H en 6, c'est l'influence du premier qui semble prépondérante. Exemple : la β-naphtylamine trisulfo 2.3.6.7.

Couple : *B. et m.azoxyaniline.* — Avec l'aminonaphtol disulfo 1.8.3.6, la B. l'emporte sur la m.azoxyaniline ; avec l'aminonaphtol disulfo 2.5.1.7, c'est le contraire.

Couple : *B. et dichlorobenzidine.* — Avec la naphtylamine disulfo 2.5.7, la B. l'emporte sur la dichlorobenzidine ; avec la β-naphtylamine disulfo 2.3.6, la β-naphtylamine trisulfo 1.3.6.8 et l'aminonaphtol disulfo 1.8.3.6, c'est le contraire.

Il est difficile de ne voir, dans ce qui précède, qu'un pur effet du hasard. Si donc, ainsi que nous l'admettons, cette loi doit être considérée comme l'expression de la vérité, on peut dire qu'elle prouve, par réciprocité et du même coup, l'exactitude des formules attribuées par les chimistes aux dérivés naphtaléniques en question, la pureté des colorants qu'on nous a gracieusement offerts, la valeur du Nagana choisi comme test-objet et la nécessité d'avoir été très minutieux dans l'expérimentation.

L'influence des chaînes sur les bases se manifeste également dans l'activité, si différente, des deux couleurs « B. o. sulfo + ac. R » et « B. o. sulfo + ac. H », qui possèdent les deux mêmes sulfogroupes. On pressent toute une « hiérarchie » de lois, mais de nombreux matériaux d'étude seraient indispensables pour les établir.

Concluons que, s'il existe, incontestablement, de bonnes chaînes et de bonnes bases, il ne suffit point d'associer n'importe quelle bonne chaîne à n'importe quelle bonne base pour voir naître, *ipso facto*, une bonne couleur. Il faut, avant tout, tenir compte de l'influence mutuelle des deux composants. Grâce aux observations que nous avons relatées ici, on pourra déjà s'orienter un peu dans le dédale des formules et l'on ne sera point tenté, par exemple, de réaliser la combinaison d'une « bonne chaîne » à sulfo-groupe en 7, avec la « bonne base » tolidine.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES COULEURS ACTIVES

Changeons, maintenant, de point de vue et, prenant les couleurs actives *toutes formées*, comparons-les entre elles et avec les disazoïques symétriques inefficaces, sous le rapport de leurs propriétés générales.

Couleur des solutions.

On admet que la couleur des dérivés de la benzidine est surtout liée à la masse et à la structure intime de leurs chaînes latérales.

Masse. — Les légères copules benzéniques donnent, ordinairement, des jaunes, des orangés, des bruns ; les arborescences complexes des polyazoïques (*ubi infra*) engendrent d'habitude des bruns, des verts, des « noirs » ; les noyaux naphtaléniques, intermédiaires, comme importance, aux deux types précédents, fournissent des rouges (et roses) ainsi que des bleus (et violets — nous laissons de côté, volontairement, ce qui concerne les nuances).

Structure intime. — Dans les chaînes isomères, la position des groupes : NH^2, SO^3H, OH, commande la variété des tons. Comme nos bonnes chaînes appartiennent toutes aux noyaux naphtaléniques, *il en résulte, forcément*, que

les couleurs actives correspondantes ne sauraient être que des rouges et des bleus. De fait, les dérivés des naphtylamines di et trisulfo et ceux des naphtylène-diamines disulfo sont *rouges*, — ceux des aminonaphtols disulfo *bleus* (on n'observe que des teintes bruns et orangés dans les deux groupes). *Il en résulte, par contre*, qu'il existe beaucoup de rouges et de bleus inefficaces : ainsi, l'α-naphtol monosulfo 1.4 (mauvaise chaîne) produit des bleus avec la D. et l'éthoxybenzidine, l'aminonaphtol monosulfo 1.5.7 (m. c.) des violets avec la triade B., D., T., l'α-naphtylamine monosulfo 1.4 (m. c.) des rouges avec ces mêmes bases, etc... Les lois qui régissent la couleur des dérivés de la benzidine apparaissent donc comme moins étroites que celles d'où dépend le pouvoir thérapeutique de ces dérivés. La nature des bases diazotées n'est pas toujours négligeable, en matière de couleur : ainsi l'acide H. qui fournit des bleus avec la triade B., D., T., donne un beau rose carmin avec la m.azoxyaniline. Enfin, les rapports qui unissent les chaînes et les bases ont également leur importance : mais cette question sort trop de notre sujet pour que nous y insistions.

Pouvoir colorant « in vivo ».

(Ou résistance de la couleur à l'action destructive de l'organisme.)

Nous avons vu qu'il fait le plus souvent défaut avec les chaînes benzéniques et, dans un certain nombre de cas, avec les mauvaises chaînes naphtaléniques. Comme mauvaises chaînes naphtaléniques, susceptibles de colorer les animaux, nous pouvons citer l'α-naphtylamine monosulfo 1.6 (avec la D. et la T.), le β-naphtol trisulfo 2.3.6.8 (avec la dichlorobenzidine), le dioxynaphtalène disulfo 1.8.3.6 (avec la B., la D. et la T.), l'aminonaphtol monosulfo 1.8.4 (avec la D. et la T.). Quant aux chaînes qui appartiennent aux « bons groupes », elles jouissent toutes du pouvoir tinctorial, au moins avec certaines bases, et leurs dérivés actifs colorent toujours les souris, ainsi que nous le savons déjà. En résumé, les lois de la teinture *in vivo* se présentent comme moins étroites, elles aussi, que celles d'où dépend la propriété curative. Mais ces lois, qui visent les chaînes latérales, ne sont point seules à considérer. Les bases ont également leur importance, qu'il s'agisse de dérivés efficaces ou non : ainsi, l'aminonaphtol monosulfo 2.8.6 (inactif) colore les animaux avec la B. o. disulfo et pas avec la B. ni l'éthoxybenzidine, l'acide H (actif) les colore avec un très grand nombre de bases, mais pas avec la B. tétrabromée. Il convient, enfin, de tenir compte de l'influence des chaînes sur les bases : la loi des sulfogroupes 6 et 7 paraît applicable ici, même avec les composés inactifs.

La teinture *in vivo* ne nous intéresse point uniquement par son *intensité*, mais encore et surtout par sa *durée*. Inutile de revenir sur l'action fugace des « demi-couleurs » : faisons simplement remarquer qu'avec nos bons dérivés de la benzidine les sujets demeurent teintés pendant longtemps et ne se décolorent que peu à peu, ce qui favorise, on le conçoit, l'action thérapeutique.

Substantivité.

(Ou pouvoir de teindre le coton non mordancé.)

Les auteurs ne s'entendent guère sur la cause de ce curieux pouvoir (rarement observé en dehors des dérivés de la benzidine). Les uns le rattachent uniquement à l'état physique (colloïdal) des couleurs. Les autres en cherchent l'explication dans la seule structure de ces mêmes couleurs et surtout dans celle de leurs bases diazotées. Wahl a fait voir qu'il fallait également tenir compte, à titre accessoire il est vrai, de la composition des chaînes latérales). Nous avouons ne pas comprendre pourquoi on s'efforce ainsi d'opposer, entre elles, les propriétés physiques et chimiques, au lieu de tenter de dépister les rapports qui les unissent certainement [1].

En tout cas, on ne saurait nier que la substantivité marche habituellement de pair avec diverses particularités constitutives des diazos. Nous avons déjà étudié ces particularités et notre étude a montré que bien des bases, susceptibles de fournir d'excellentes couleurs directes, n'engendraient, *avec les meilleures chaînes*, que des dérivés inefficaces ou tout au moins de médiocre valeur curative. Rappelons que si l'influence de la position du groupe NH^2 semble la même sur le pouvoir substantif et sur le pouvoir thérapeutique, l'influence de la posi-

[1] Que les auteurs sagaces de cet intéressant et important travail, nous permettent de leur faire observer qu'il n'y a pas de parti pris de principe, chez la plupart des auteurs, à opposer, entre elles, les propriétés physiques et chimiques. Mais il semble résulter des expériences faites que, dans certains cas, seules les propriétés chimiques semblent entrer en jeu, tandis que, dans d'autres cas, les propriétés physiques paraissaient dominantes. De là, des divergences d'appréciations et l'opposition de conclusions qui cependant ne s'excluent pas. La constatation faite, par les auteurs du présent travail que, dans les colorants très substantifs, il y en a qui se montrent très efficaces dans le cas spécial envisagé par eux, d'autres moins efficaces, et un grand nombre qui n'ont aucune action, vient à l'appui de ce qui précède, à savoir la complexité des propriétés de corps, qui, par leur nature, leur structure, leur même genre de préparation, devraient montrer des propriétés, sinon communes, du moins très voisines. Il importe aussi de faire remarquer que les phénomènes de la teinture sont trop vagues comme définition et comme limites, pour qu'on puisse actuellement discuter, sans s'égarer, où commence la substantivité d'un colorant, où s'arrête-t-elle ? Les expériences, pour être comparables, devraient être faites dans des conditions rigoureusement déterminées et toujours les mêmes : quantités de corps, composition des bains, température du coton, son état, etc. Or, il ne semble pas que les expériences connues, réalisent de semblables conditions, d'où la diversité des conclusions des auteurs. (Note de la Rédaction.)

tion des groupes substituants, dans la B., se révèle au contraire plus grande sur le pouvoir thérapeutique que sur le pouvoir substantif, et celle de la nature de ces groupes encore plus considérable. Enfin, l'influence de la configuration générale des bases à hexagones séparés doit affecter, elle aussi, le pouvoir thérapeutique plus que le pouvoir substantif. Les lois qui régissent le premier sont donc plus strictes que celles qui commandent le second (comme pour ce qui concerne la couleur et le pouvoir colorant *in vivo*).

Pratiquement parlant, les dérivés non substantifs se sont toujours montrés inefficaces et les dérivés modérément substantifs n'ont jamais manifesté une activité marquée. Seule, la famille des dérivés bien substantifs a fourni de bons médicaments colorés ; mais, répétons-le, elle en a fourni de médiocres et un très grand nombre de nuls, même avec les meilleures chaînes.

Transparence des solutions.

L'étude, si simple, de la transparence des solutions permet de relier, dans une certaine mesure, l'état physique et la composition chimique des couleurs et de mettre ces deux éléments, réunis, en parallèle avec le pouvoir thérapeutique. Voici, à cet égard, ce que l'expérience nous a montré. Les couleurs *transparentes au jour* (en solution à 1 p. 100) sont généralement inactives ; mais les couleurs *transparentes à la lumière* peuvent se montrer *très bonnes*. Toutefois, c'est parmi les couleurs *opaques* (en solution) que se rencontre la majorité des bons médicaments. Inutile d'ajouter que, par contre, une foule de couleurs opaques ne jouissent d'aucune vertu curative. Les chaînes qui fournissent la presque totalité des solutions transparentes, sont les naphtylamines disulfo et trisulfo (joignons-y, également, la naphtylène-diamine disulfo 1.8.3.6). Les bases ont, naturellement, leur influence sur l'aspect des colorants dissous, et cette influence devient frappante lorsqu'elle s'exerce vis-à-vis de chaînes qui engendrent presque constamment des couleurs opaques (e. s.) ; ainsi, l'acide H, combiné à la diaminodiphénylurée, fournit un dérivé transparent à la lumière, alors qu'avec la majorité des autres bases il donne naissance à des composés opaques.

Toxicité.

Les disazoïques symétriques sont ordinairement inoffensifs, à la dose de 1 centigramme. pour une souris de 15 à 20 grammes, ce qui représente une bien faible toxicité et, partant, un grand avantage au point de vue thérapeutique. Mais il en est, et des meilleurs, qui doivent être administrés à dose plus faible. D'une façon générale, les aminonaphtols disulfo se montrent moins dangereux que les naphtylamines (di et trisulfo) et naphtylène-diamines (disulfo), ce qui tient, évidemment, à l'introduction du groupe OH dans la molécule. Objectivement, cette différence se traduit par ce fait que les « bleus » sont plus faciles à manier que les « rouges ». Les bases diazotées ont un certain rôle dans la toxicité, même en matière de couleurs inactives : ainsi, le dérivé acétylé de l'acide H, inoffensif avec la D., ne l'est plus avec la dichlorobenzidine. Enfin, il y a lieu, naturellement, de tenir compte de l'influence des chaînes sur les bases ; cette influence paraît régie, ici encore, par la loi des sulfogroupes 6 et 7, même quand il s'agit de dérivés inefficaces.

Il n'existe aucun rapport entre la toxicité et le pouvoir curatif ; ainsi l'α-naphtylamine disulfo 1.4.8 se montre toxique et sans valeur avec la T., l'α-naphtylamine trisulfo 1.4.6.8, toxique et sans valeur avec la B..., alors que nous savons la majorité des couleurs actives bien supportées.

Voici, à titre de document, la dose thérapeutique de nos meilleures couleurs (pour des souris de 20 grammes) :

o.Dichlorobenzidine + acide H. (alc.).	1	centigramme.
o.Tolidine + acide H (alc.).....	1	—
p.Diaminodiphénylurée + ac. H. (alc.)	1	—
o.Tolidine + acide H (acide-alc.).....	1	—
o.Dianisidine + acide H (alc.).....	1	—
o.Tolidine + acide K (alc.).....	1	—
Benzidine + naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6.....	0,75	—
Benzidine o.sulfo + ac.R (Trypanroth)	0,50	—
B + α-naphtylamine disulfo 1.5.7...	0,50	—

(*N. B.* — Alc. = copulé en milieu alcalin ; ac. = cop. en milieu acide. L'Atoxyl, dont nous parlerons ultérieurement, s'administre aux mêmes doses que le Trypanroth.)

Le médicament coloré « par excellence » serait celui chez lequel le rapport de la dose toxique à la dose thérapeutique $\left(\frac{C}{T}\right)$ se montrerait aussi éloigné que possible de l'unité. Nous verrons tout à l'heure que ce sont les colorants bleus qui s'éloignent le moins de cet idéal.

Conclusion.

Les dérivés actifs se présentent sous l'aspect de solutions bleues ou rouges, transparentes ou non à la lumière, colorant les animaux de façon durable, complètement inoffensives à dose thérapeutique et souvent à une dose supérieure — solutions jouissant, par ailleurs, du pouvoir de teindre directement les fibres végétales. Le premier groupe de propriétés est surtout lié à la structure des chaînes latérales ; la dernière propriété, au contraire, dépend principalement de la configuration des bases diazotées. Nous pensons avoir établi nettement, au cours de cette étude, que la faculté curative est

régie, à la fois, par l'un et l'autre de ces *facteurs morphologiques*.

Entre nos « bonnes couleurs » (lorsque nous employons cette expression abréviative, nous n'oublions pas qu'Ehrlich, en découvrant le Trypanroth, a été l'initiateur de toute cette étude et les agents employés jusqu'ici pour le traitement des trypanosomiases (couleurs de la série du tryphénylméthane (Wendelstadt et Mlle Fellmer), sérums normaux (Laveran, Laveran et Mesnil), dérivés arsenicaux (Laveran et Mesnil, Thomas), le *parallèle chimique* paraît des plus ardus. Nous croyons cependant qu'il y a quelque intérêt à le tenter.

Il est permis de penser que l'auxochrome NH^2 représente l'élément essentiel des chaînes latérales ; toute cette architecture complexe des « bonnes couleurs » n'aurait alors comme effet que de mettre NH^2 dans les meilleures conditions possibles pour manifester son activité. L'un des H de l'auxochrome peut être substitué, dans certains cas (glycine de l'acide H), sans que cette activité disparaisse (il est vrai qu'elle fléchit avec deux bases sur trois). Or, les colorants qui ont donné des résultats positifs à Wendelstadt et Mlle Fellmer (violet de méthyle BB, bleu patenté VN, vert lumière, vert malachite et vert brillant) contiennent, chacun, deux groupes NH^2 (le violet de méthyle en possède même un troisième). Ces deux groupes sont totalement substitués, il est vrai, mais cela ne saurait empêcher de les comparer avec nos groupes NH^2 ou $NH\ CH^2COOH$. Quant à ce qui concerne les sérums normaux, ne renferment-ils pas des groupes NH^2, supportés par des architectures autrement complexes que celles des matières colorantes?

Nous ne voudrions point que l'on considérât notre « théorie de l'aminogène » autrement que nous ne la considérons nous-mêmes, c'est-à-dire comme une pure « suggestion d'ensemble ». Cette suggestion trouve un nouvel appui dans les propriétés thérapeutiques d'un corps bien curieux, *l'oxychlorure de ruthénium ammoniacal*, découvert jadis par Jolly. Peu après sa découverte, l'un de nous en fit l'étude (avec Cantacuzène) au point de vue de ses propriétés tinctoriales et, lui reconnaissant tous les caractères des couleurs basiques, émit l'idée que « l'ammoniaque » devait être contenue, au sein de la molécule d'oxychlorure de ruthénium, sous la forme de groupes NH^2. Or, voici que le composé de Jolly, inoculé aux souris naganées à la dose de 5 décimilligrammes, a pu retarder leur mort de 5 jours : c'est peu au point de vue pratique, c'est beaucoup, pensons-nous, au point de vue théorique.

Passons aux composés arsenicaux. Si l'Atoxyl, ou anilide métaarsénique $C^6H^5\ NH\ (AsO^3)$, appartient au même type structural que les médicaments étudiés jusqu'ici, l'acide arsénieux s'en écarte incontestablement. Toutefois, il est légitime de faire valoir ici les analogies, bien connues, qui existent entre les métalloïdes As et N (N représentant, en dernière analyse, le centre d'énergie de NH^2). Cette manière de voir n'a point seulement un intérêt théorique : elle suggère aussi des recherches nouvelles avec Ph et Sb, qu'il faudrait offrir à l'économie sous leur forme la plus active (surtout pour Ph) et la moins toxique (surtout pour Sb).

Revenons aux six médicaments colorés que l'expérience nous a révélés comme les meilleurs et indiquons, en terminant, quelle est leur valeur respective. Les trois suivants :

o. Dichlorobenzidine + ac. H (alc.).

o. Tolidine + ac. H (ac.-alc.).

o. Tolidine + ac. H (alc.),

permettent, dans nombre de cas, *de faire disparaître définitivement les trypanosomes, à la suite d'une seule injection* de la dose curative. Ce résultat est obtenu moins souvent avec le dérivé :

Benzidine + naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6.

et exceptionnellement avec le :

Trypanroth (l'Atoxyl ne se comporte pas beaucoup mieux).

Quant à la couleur :

p. Diaminodiphénylurée + ac. H (alc.),

elle est incapable de guérir les souris en une seule séance, mais elle a certainement mieux raison des *rechutes* que les six composés qui précèdent.

RECHERCHES AVEC LES DISAZOÏQUES ASYMÉTRIQUES

Ils ne se montrent jamais actifs, bien entendu, quand ils contiennent deux mauvaises chaînes. Lorsqu'une des chaînes est bonne et l'autre mauvaise, l'efficacité peut encore faire défaut. Par contre, dans le cas où les deux chaînes ont de la valeur, le pouvoir curatif apparaît constamment, semble-t-il.

RECHERCHES AVEC LES TRISAZOÏQUES

Tous les dérivés de cette famille, même ceux qui renferment une bonne chaîne, sont absolument dénués de valeur thérapeutique. On ne saurait s'en étonner, si l'on songe que l'élément actif — souvent paralysé déjà, comme on vient de le voir, dans les cas disazoïques asymétriques, munis d'une bonne ou d'une mauvaise chaîne — se trouve comme perdu, ici, au sein d'une molécule volumineuse ou prédominant les groupements inefficaces.

Nous avons pu étudier, grâce à l'obligeance de la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, un grand nombre d'azoïques complexes (*polyazoïques*), dont la constitution n'a pu, malheureusement, nous être communiquée dans la majorité des cas ; aucune de ces couleurs n'a manifesté la moindre propriété curative,

TRAITEMENT DES TRYPANOSOMIASES EXPÉRIMENTALES AUTRES QUE LE NAGANA

Nous ferons connaître brièvement, pour terminer la partie chimique de notre travail, le résultat des essais thérapeutiques portant sur le Mal de caderas, le Surra et la Trypanosomiase humaine.

MAL DE CADERAS

Voici la liste des 13 couleurs étudiées à ce point de vue avec l'activité *maxima* correspondante, exprimée, comme pour le Nagana, en jours de retard sur les témoins (souris) :

α-Naphtylamine disulfo 1.5.7 + Benzidine.	15 jours
β-Naphtylamine disulfo 2.3.6 (ac. R) + B. (d'après Ehrlich et Shiga)	2 jours
α-Naphtylamine disulfo 2.3.6 (ac. R) + B. o. monosulfo (Trypanroth	∞
β-Naphtylamine disulfo 2.3.6 (ac. R) + Dichlorobenzidine	2 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + B. (alc.-alc.)	12 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + D. (alc.-alc.)	13 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + T. (alc.-alc.)	∞
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + T. (alc.-alc.)	∞
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + Dichlorobenzidine (alc.-alc.)	∞
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + Dichlorobenzidine (ac.-ac.)	5 j. 12
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + p. Diaminodiphénylurée (alc.-alc.	14 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.4.6 (ac. K) + T.	7 jours
Naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6 + B.	∞

Il ressort des lignes précédentes que, parmi ces 13 couleurs, il en est 5 qui l'emportent manifestement sur les autres. Quelle est, maintenant, leur valeur respective ?

Les deux suivantes :

Dichlorobenzidine + ac. H (alc.-alc.).

Benzidine o. monosulfo + ac. R (Trypanroth).

permettent, dans bien des cas, de débarrasser définitivement l'organisme des trypanosomes, après une seule intervention, tandis que ce résultat ne s'obtient qu'exceptionnellement avec les 3 autres. Il est vrai que cette infériorité se trouve compensée, jusqu'à un certain point, pour le dérivé « naphtylène-diamine disulfo 2. 7. 3. 6 + B. », par sa valeur incontestable lors du traitement des rechutes.

Il ressort, également, de ce qui précède, que *l'ordre d'activité* de nos médicaments colorés *cesse d'être le même quand on passe du traitement du Nagana à celui du Mal de caderas*. Il est facile de voir que *les changements* observés *doivent être mis*, principalement, *sur le compte des diazos*. En effet, alors que certaines bases — dichlorobenzidine, dianisidine, p. diaminodiphénylurée — semblent convenir aussi bien dans le cas du Nagana que dans celui du Mal de caderas, la B. o. monosulfo paraît supérieure dans le Mal de caderas et la T. l'est certainement dans le Nagana. Quant à la B., elle ne se montre réellement meilleure, dans le Mal de caderas, qu'avec l'ac. H., ce qui prouve que l'influence des « chaînes latérales » ne doit jamais être perdue de vue.

SURRA (VIRUS INDIEN)

Nous n'avons cru devoir expérimenter ici que les 6 dérivés qui, s'étant montrés les meilleurs dans le traitement du Nagana, avaient également donné de bons résultats dans celui du Mal de caderas. Voici comment ils se sont comportés :

β-Naphtylamine disulfo 2.3.6 (ac. R) + B. o. monosulfo (Trypanroth)	∞
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + T. alc.-alc.)	∞ (?)
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + T. ac.-alc.)	∞ (?)
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.5 (ac. H) + Dichlorobenzidine (alc.-alc.)	∞
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + p. Diaminodiphénylurée	20 jours
Naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6 + B.	28 jours

Les deux seules couleurs susceptibles de guérir les animaux (souris) en une seule séance sont donc les suivantes :

Dichlorobenzidine + ac. H (alc.-alc.).

Benzidine o. monosulfo + ac. R (Trypanroth).

comme pour le Mal de caderas ; mais, ici, les différences d'activité entre la première et la seconde se montrent bien plus accentuées (au bénéfice de « dichlorobenzidine + ac. H »). Nous ajouterons que l'Atoxyl paraît venir immédiatement après le Trypanroth.

Rappelons, en passant, que le *sérum humain* peut guérir exceptionnellement les souris atteintes de *Nagana*, *Mal de caderas et Surra*.

Si nous comparons, maintenant, *le Nagana*, *le Mal de caderas et le Surra*, en nous plaçant *au point de vue de l'influence des diazos*, nous voyons que la dichlorobenzidine et la p. diaminodiphénylurée (avec des valeurs très inégales) conviennent pareillement aux 3 trypanosomiases — que la B. semble supérieure pour les deux premières — que la B. o. monosulfo paraît meilleure pour le Mal de caderas que pour le Surra et pour le Surra que pour le Nagana — et que la T. se montre certainement moins bonne pour le Mal de caderas et le Surra que pour le Nagana.

La *conclusion pratique* est que le dérivé « *dichlorobenzidine + ac. H* » *constitue*, à l'heure actuelle, *le médicament de choix dans le traitement de la triade : Nagana, Mal de caderas et Surra*.

TRYPANOSOMIASE HUMAINE

Nos recherches, entreprises avec les 7 couleurs mentionnées plus loin, ne sont pas encore assez avancées pour autoriser des conclusions

définitives : elles donnent déjà, cependant, une idée suffisante de l'activité comparée de ces dérivés. Le *Trypan gambiense*, employé par nous, provenait du liquide céphalo-rachidien d'un malade (Européen) soigné à l'hôpital Pasteur (1). Actuellement, ce virus détermine, chez les *rats* (de moins de 100 grammes) et les *singes* (*Macacus sp. variæ*), une affection lente, sûrement mortelle en 1 à 2 mois ; les parasites sont presque toujours présents dans la circulation. Chez le rat, traité à la dernière période de la maladie, quand le sang offre de très nombreux trypanosomes, on ne réussit à faire disparaître ceux-ci que pendant un temps fort court. Si l'on veut apprécier exactement l'influence thérapeutique des couleurs en question, il est donc nécessaire d'intervenir dès le début des accidents. C'est ainsi que nous avons opéré chez le rat et le singe ; l'organisme est alors débarrassé des parasites durant une assez longue période et l'on peut classer les dérivés employés d'après l'étendue de cette période. Les chiffres obtenus méritent toute confiance, parce que, pour chaque couleur, ils sont de même ordre chez le rat et le singe, et de même ordre également lors de la première et de la seconde rechute. Voici ces chiffres (*maxima*) :

α-Naphtylamine disulfo 1.5.7 + B.....		5 jours
β-Naphtylamine disulfo 2.3.6 (ac. R) + B. o. monosulfo (Trypanroth).	Singe..	10 jours
	Rat....	20 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + T. (alc.-alc.).....		10 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + Dichlorobenzidine.....		22 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + p. Diaminodiphénylurée.....		30 jours
Aminonaphtol disulfo 1.8.3.6 (ac. H) + p. Diaminophénylglycoléther.....		26 jours
Naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6 + B...		8 jours

C'est la p. diaminodiphénylurée qui reste ici la meilleure base (l'Atoxyl se comporte à peu près comme la couleur « p. diaminodiphénylurée + ac. H »). Puis, viennent : le p. diaminophénylglycoléther, la dichlorobenzidine et, en arrière, la B. o. monosulfo (sous forme de Trypanroth). — puis la T., — enfin, la B. (dans le dérivé naphtylène-diamine disulfo 2.7.3.6 + B.), dont l'arsénite de soude partage le degré d'activité, et dans l'α-naphtylamine disulfo 1.5.7).

Nous en avons fini avec la *partie chimique* de notre travail. Dans la *partie expérimentale*, qui ne tardera pas à paraître, nous suivons de près l'influence de nos médicaments colorés sur les diverses trypanosomiases, nous montrerons les avantages et inconvénients respectifs des meilleurs d'entre eux, et cette étude nous conduira à des indications thérapeutiques, dont nous espérons que la médecine humaine et la médecine vétérinaire pourront tirer profit (1).

(1) Voir L. Martin et J. Girard, *Bull. méd.*, 29 avril 1905.—A. Laveran, *Bull. acad. méd.*, 25 avril 1905 et *C. R. Acad. Sciences*, t. CXLII, 14 mai 1906.

(1) *Ann. de l'Institut Pasteur* t. XX, juin 1906 (*Paris. Par autorisation spéciale*).

NOIRS SOLIDES SUR LAINE POUR DRAPERIE

Par M. ABT, chimiste coloriste.

On sait que le noir campêche, le plus ancien noir solide, disparaît de plus en plus, parce qu'un certain nombre de produits artificiels teignent plus vite et donnent, en outre, des nuances bien plus solides. A cause de ces deux faits, très importants, on a renoncé aussi à la belle fleur obtenue avec le campêche et qu'on n'obtient pas encore tout à fait avec les produits artificiels. Le campêche se teint encore toujours sur deux bains, le mordançage absorbe autant de temps que la teinture d'un noir solide avec des matières colorantes artificielles. Parmi ces dernières, il faut seulement prendre en considération celles qui sont chromées après teinture, car les noirs ordinaires (naphtols, etc.) se teignent facilement en une heure.

Le noir campêche teint en deux bains passe assez vite à l'olive ; tout cela prouve que le campêche disparaîtra un jour.

Le premier des noirs solides remplaçant le noir campêche était le noir alizarine WR de la Badische Anilin. und Sodafabrik. Il fut introduit d'abord pour tous les noirs solides sur laine en mèche et en fil, teint dans un seul bain, tandis que sur pièce, on l'employait pendant un certain temps teint en deux bains, pour diminuer le dégorgement au frottement. Le noir alizarine WR, teint en deux bains, et chromé encore après, donne des noirs plus foncés et plus corsés.

Un peu après ce noir, ce sont les noirs diamant de Bayer, d'abord la marque F puis PV en un bain, qui furent introduits dans la teinture et ne manquaient pas de trouver vite une place honorable pour tous les noirs solides sur laine.

On teint le mieux, le noir diamant F, avec de l'acétate d'ammoniaque (ou sur bain neutre) en vase ouvert, en entrant avec la laine au bouillon et en continuant ce bouillon.

L'acétate d'ammoniaque sert à ce que la matière colorante ne tire que lentement et pénètre ainsi bien dans la fibre de laine.

En même temps que l'ammoniaque de l'acétate s'évapore, la matière colorante tire sur la fibre. Après une demi-heure de bouillon, on rajoute de l'acide acétique et on laisse bouillir en-

core vingt minutes, on ajoute ensuite 1 p. 100 d'acide sulfurique pour épuiser complètement le bain en laissant bouillir encore quinze minutes.

On fixe après avec 1,25 p. 100 de bichromate de potasse au bouillon pendant une demi-heure. Toute la durée du procédé de teinture dure à peu près 1 h. 40, le temps qu'il faut pour mordancer le noir campêche.

Si on a à teindre des tissus très épais (draperie d'homme), l'on ajoute, à l'acétate d'ammoniaque, encore 10 p. 100 de sel Glauber, ou l'on ajoute l'acide acétique plus tard que d'habitude.

De cette manière, on obtient des tissus teints jusqu'à l'intérieur et bien unis, d'une solidité excellente à l'air et à la lumière.

Le noir alizarine WR est solide au potting, le noir diamant F ne l'est pas, mais, par contre, il résiste aussi bien au carbonisage et à l'acide et s'emploie pour cette raison aussi bien que l'autre pour la surteinture.

Le déchargement au frottement est un grand inconvénient du noir alizarine WR, surtout à la filature ; en lavant bien, le peigné teint en noir décharge moins ; on ne trouve pas cet inconvénient chez le noir diamant, qui se lave très bien et vite.

Les noirs diamant PVC et P_3B sont des produits tout nouveaux, se dissolvant bien et se teignant en entrant avec la laine, au bouillon. On commence à teindre avec 2,5 p. 100 d'acide acétique presqu'au bouillon, on chauffe lentement au bouillon, qu'on maintient pendant 15-20 minutes, puis on ajoute 2,5 p. 100 d'acide sulfurique, on fait encore bouillir 15-20 minutes puis on arrête la vapeur pendant une demi-heure. Le bain s'épuise alors complètement et la température s'abaisse ainsi au point pour pouvoir chromer sans refroidir. En ajoutant plus d'acide et en chauffant plus longtemps, le bain de teinture s'épuise moins, et s'il y a trop d'acide, on risque, au chromatage, que l'oxyde de chrome tire trop vite et donne, pour de la laine en floche, des pointes rouges.

Si cet inconvénient se présente à cause d'un excès d'acide, on arrive à une belle teinte noire de ces pointes en ajoutant encore du chromate. On chrome, après teinture, comme d'habitude pendant 35-40 minutes, suivant l'intensité du noir, avec :

Pour 2-5 p. 100 de matière colorante avec 1-1,5 p. 100 de chromate ; pour 5,5-7,5 p. 100 de matière colorante avec 1,75-2,25 de chromate ; pour 8-10 p. 100 de matière colorante avec 2,5-2,75 de chromate. Pour la marque P_2B, on emploie moins de chromate.

En teignant sur des appareils en cuivre, on ajoute du sulfocyanure d'ammoniaque (un quart de gramme sur 1 litre de bain de teinture).

L'unisson et la pénétration en teinture sont excellentes, surtout en ajoutant au bain de teinture 10 p. 100 de sel Glauber.

Quant à leurs solidités à l'alcali, au foulon et au potting, ces nouvelles marques de noir diamant sont excellentes également, elles résistent au plus grand foulon et ne dégorgent pas sur la laine blanche ou le coton mercerisé, ni même sur la soie.

C'est dans ce but qu'on les emploie beaucoup pour les draps militaires, pour des tissus mélangés, ainsi que pour la draperie d'homme à différents effets.

Il en est de même pour leur solidité à l'acide pour la surteinture (surtout les marques PV et P_2B), ainsi que pour la carbonisation et le décatissage. La solidité au soufre est très bonne, de même que pour la solidité à la lumière. Ici, la marque P_2B prend le dessus.

D'autres noirs drap aussi solides que ces derniers, sont les noirs d'anthracène au chrome F, FE, F extra et P extra et en tout dernier lieu PF extra de la Manufacture lyonnaise (Cassella).

Ils possèdent les mêmes propriétés de solidité que les noirs diamant ; en outre, ils ont plus de fleur que le noir alizarine WR.

Ils sont aussi solides au potting que les noirs diamant ; en outre, ils s'unissent aussi bien à la teinture et la matière colorante y pénètre aussi bien dans la fibre.

L'emploi de l'acide formique, dans la teinture des noirs anthracène au chrome, sur laine peignée a donné de très bons résultats. En se servant d'appareils en cuivre, on commence par ajouter au bain de teinture 0,5 p. 100 de sulfocyanure d'ammoniaque du poids de la laine, puis on mouille la laine pendant 10 minutes, en bain bouillant, contenant 1 p. 100 d'acide formique 5 p. 100, on arrête la vapeur et on ajoute le colorant préalablement dissous. On laisse aller 10 minutes sans chauffer ; au bout de ce temps, on chauffe au bouillon et l'on épuise le bain en 30-40 minutes, en y versant une solution bien diluée de 3 à 4 p. 100 d'acide formique 50 p. 100.

On chrome lorsque le bain ne présente plus qu'une coloration légèrement rougeâtre avec 1,50 à 3 p. 100 de bichromate de potasse au bouillon pendant une demi à trois quarts d'heure. Il peut être fait également en bain frais et, dans ce cas, il faut y ajouter 1,50 à 2 p. 100 d'acide chlorhydrique.

La fabrique de matières colorantes de Hoescht (anc. Meister, Lucius et Brüning) livre également de très bons noirs sur laine au commerce, ce sont les noirs alizarine acides SE et SET et, en dernier lieu, les nouvelles marques SN et SNT qui sont bien meilleures que les premières et aussi bonnes et solides que les meilleures marques des produits concurrents.

Lors de la teinture de ces marques de noir alizarine acide sur appareils mécaniques (système Obermaier), on fait bouillir la laine pendant une demi-heure avec de l'oxalate d'ammoniaque (2 p. 100 pour de l'eau calcaire et 1 p. 100 pour

de l'eau douce et le colorant, puis on ajoute alors peu à peu l'acide acétique ou, le cas échéant, l'acide sulfurique.

Outre ces noirs solides sur laine, il en existe encore d'autres moins importants ayant plus ou moins d'application pratique.

Ordinairement, tous ces noirs sont teints sur deux bains, bain de teinture et bain de fixage (chromatage), en teignant chaque fois sur bain frais, les noirs sur laine sont plus corsés et plus unis que teints sur vieux bain.

NOUVELLES COULEURS

Jaune immédiat G.G. *Cassella et Manuf. Lyon.*

(*Ech.*, n° 127.

Le jaune immédiat G. G. se recommande par sa solidité au lavage et sa nuance vive : il peut être employé seul ou en mélange. La teinture s'opère de préférence sur bâtons coudés, le coton n'étant pas à l'air ; le bain contenant, en eau, 20 à 25 fois le poids du coton. On teint, une heure, au voisinage du bouillon.

Après teinture, il faut bien rincer, pour éliminer tout l'alcali, qui pourrait faire rougir la nuance. Si l'on lave en bain acétique dilué, les teintes sont un peu plus verdâtres.

Rouge Zambèze B, 4 B, 6 B et 8 B (*Act. Gesell. Berlin*).

Ech., n°s 126, 120 et 130.)

Les couleurs Zambèze, qui, comme on le sait, sont des couleurs diazotables, viennent de s'augmenter d'une série de rouges qui, après diazotation sur fibre, donnent des nuances écarlates, très solides au lavage et aux acides. La teinte directe n'a pas d'intérêt.

Le bain de teinture est préparé avec 20 p. 100 de sulfate de soude et 1 p. 100 de carbonate de soude sec; le colorant est bien soluble à chaud. On teint un quart d'heure à l'ébullition. Comme le bain ne s'épuise pas, on peut le conserver et ajouter seulement, pour les autres teintures, deux tiers du colorant, sans rajouter de sel. Les métaux sont sans action sur la couleur, aussi on peut teindre dans des récipients métalliques.

Après teinture, on lave, puis diazote, en laissant à froid, de 25 à 30 minutes, dans le bain suivant, contenant, pour 10 kilogrammes de coton, 300 grammes de nitrite et 350 grammes d'acide sulfurique à 66° B. Au sortir du bain, on presse, tord le coton, rince à fond, et passe, à froid, dans le bain de développement renfermant :

Soude caustique 40° B. . .	100 grammes
β.-naphtol	100 —

Après une immersion de 25 à 30 minutes, on lave, savonne s'il en est besoin, et sèche.

Le β.-naphtol est le seul développateur intéressant pour ces rouges.

Indogène immédiat G. C. L. conc. (*Cassella et Manuf. Lyon.*)

(*Ech.*, n° 129.)

Cette nouvelle marque complète l'indogène immédiat B, dont il possède d'ailleurs les propriétés. Sa nuance bleu verdâtre vif résiste bien aux bains de chlore faible, ce qui est un progrès pour ce genre de colorant.

On peut le nuancer avec les autres bleus ou indones immédiats.

Pour ses applications, on teint une heure, à 50-60° C., en bain de sulfure de sodium avec carbonate et sulfate de soude calcinés.

Le premier bain se monte avec 8 à 16 p. 100 de colorant, les bains suivants avec 4 à 8 p. 100.

En ajoutant du glucose en poids égal au colorant, les nuances sont un peu plus foncées ; de même en laissant à l'air après teinture, le ton est plus rouge et plus vif. Si l'on teint au bouillon, la nuance devient plus verdâtre et plus terne.

Le traitement, après teinture, par un sel de chrome ou de cuivre augmente le plein de la nuance et augmente la résistance à la lumière et au lavage.

Vert foncé immédiat G (*Cassella et Manuf. Lyon.*

Ech., n° 131.)

Cette nouvelle marque fait suite aux précédentes 2 G extra, B.B extra. Ses propriétés sont les mêmes ; l'unisson étant bon, ce vert peut être employé en mélange avec les autres couleurs immédiates.

Brun d'anthracène a l'acide V (*F. Bayer.*)

Éch., n° 132.)

(*Voir R.G.M.C.*, n° 117 du 1er septembre 1906.)

L'échantillon n° 132 a été teint avec 4 p. 100 colorant sur bain renfermant 10 p. 100 sulfate de soude et 3 p. 100 acide acétique. Après teinture on chrome avec 1 à 2 p. 100 acide acétique et 2 p. 100 bichromate de potasse.

Bleu anthracène au chrome B.W. extra et R.R.W. extra (*Cassella et Manuf. Lyon.*)

(*Ech.*, n°s 133 et 134.)

Les nuances obtenues avec ces colorants sont vives et résistent bien au foulon et à la lumière; elles sont bien unies et pénètrent bien.

Les colorants étant difficilement solubles, il convient, pour les dissoudre, de les délayer dans l'ammoniaque (3 à 400 cmc. par kilogr. de couleur), ajouter un peu d'eau chaude et verser la

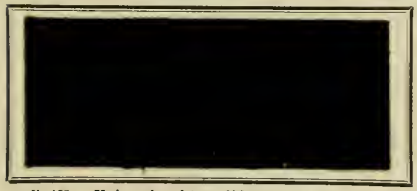
N° 125. — **Vert acide solide BB** [*M*] (4 °/₀).

N° 127. — **Jaune immédiat GG** [*C*] (4 °/₀).

N° 129. — **Indogène immédiat GCL** [C] (6 °/₀).

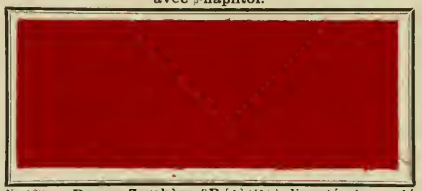
N° 131. — **Vert foncé immédiat C** [*C*] (5 °/₀).

N° 133. — **Bleu anthracène au chrome BW extra** [*C*] (3 °/₀).

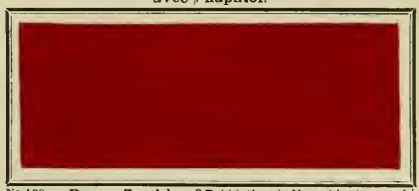


N° 135. — **Noir columbia solide V extra** [*A*] (5 °/₀).

N° 126. — **Rouge Zambèze 4B** [*A*] (4 °/₀) **diazoté et copulé avec β-naphtol.**



N° 128. — **Rouge Zambèze 6B** [A] (4 °/₀) **diazoté et copulé avec β-naphtol.**



N° 130. — **Rouge Zambèze 8B** [A] (4 °/₀) **diazoté et copulé avec β-naphtol.**

N° 132. — **Brun d'anthracène à l'acide V** [*By.*].

N° 134. — **Bleu anthracène au chrome RRW extra** [*C*] (3 °/₀).

N° 136. — **Noir au soufre AW extra** [*A*].

solution dans le bain à travers un tamis de crin très fin.

La marchandise (tissus filés, rubans, etc.) est mordancée au chrome, pendant une heure et demie à 2 heures, à l'ébullition; le mordant sort du bichromate de potasse, 2 à 4 p. 100, et 45 à 3 p. 100 tartre ou tout autre mordant approprié.

La teinture s'effectue sur bain nouveau renfermant 1 à 2 p. 100 d'acide acétique, on entre à 50° et monte à l'ébullition en une demi-heure, on y reste deux heures et demie, pour épuiser le bain, ajouter 2 à 4 p. 100 acide acétique.

Les teintes résistent bien au carbonisage; un décatissage énergique les fait verdir légèrement.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

ROUEN. — *Séance du* 10 *août* 1906.

La séance est ouverte à 5 heures par M. Émile Blondel, vice-président.

Membres présents : MM. Gascard, Balanche, Duheau, F. Calligé.

Absents et excusés : MM. Reber père, Gasly, G. Marchand.

A l'ordre du jour :

Examen des plis cachetés ouverts en séance générale ; affectation du don de M. Schultz.

Lecture des plis cachetés est donnée par M. E. Blondel.

Le pli n° 469 de MM. L. Gentil et G.-A. Le Roy revendique la priorité pour un procédé permettant de rendre les engrais chimiques susceptibles de détruire, d'éloigner ou d'entraver le développement des insectes nuisibles à l'agriculture.

Le Comité décide la publication de ce pli au bulletin.

Le pli n° 470, de M. G. de Bechi, traite d'un nouveau procédé de fabrication du nitrite de soude. Après lecture, il est décidé de confier l'étude de ce pli à M. G.-A. Le Roy, qui, consulté, accepte et se propose d'entretenir, dans une prochaine réunion, le Comité sur ce mode de fabrication.

Affectation du don de M. Schultz :

Après échange de vues, le Comité décide de se constituer en comité secret pour décider l'affectation du don de M. Schultz.

La séance est suspendue à 5 heures et quart.

Reprise de la séance à 5 heures trois quarts.

Le Comité de chimie décide l'affectation du don de M. Schultz ; en outre il est décidé que le procès-verbal du Comité de Chimie secret sera soumis à la ratification du bureau, puis ce procès-verbal sera cacheté et déposé aux archives.

Sur la proposition du comité, M. Balanche accepte de présenter à la ratification du bureau le procès-verbal du Comité de Chimie secret.

L'ordre du jour étant épuisé, la séance est levée à 6 heures.

REVUE DES JOURNAUX

PRODUITS CHIMIQUES

L'entannin, par M. **H. THOMS** (*Zeits. Angew. Chemie*, 1906, p. 804).

Le corps ainsi dénommé est vendu mélangé de sucre de lait. Purifié, il fond vers 234°, en se décomposant. Facilement soluble dans l'alcool et l'eau chaude, il est peu soluble dans l'éther et l'eau froide : il cristallise en petites aiguilles, rougissant le tournesol et déviant le plan de polarisation à droite. Les fabricants de ce produit prétendent qu'en le chauffant à 100°, avec de l'eau, en vase clos, il donne presque quantitativement de l'acide tannique. L'auteur prétend, au contraire, que l'entannin, $C^{28}H^{24}O^{19}$ est converti en son hydrate, $C^{28}H^{24}O^{20}$, quand on le chauffe avec de l'eau. D'après lui, l'entannin est hydrolysé par la soude caustique, avec formation d'acide gallique, de dextrose et d'autres corps ; la dextrose ne serait pas dans l'entannin à l'état de glucoside. La molécule d'entannin proviendrait de la condensation de 3 résidus d'acide gallique l'un sur l'autre, l'un d'eux se trouvant aussi condensé avec l'anhydride de l'acide hexahydroxyhexahydrobenzène carboxylique. Sous l'action de l'eau, l'anhydride s'hydrate, et quand on hydrolyse l'entannin, par une solution de soude, il se scinde en 3 molécules d'acide gallique, 1 molécule d'hexahydroxyhexahydrobenzène et d'acide carbonique. Le produit hydro-aromatique se transforme par isomérisation en dextrose. L'entannin serait identique à l'acide extrait des myrobolans.

R.

Emploi du tétrachlorure de carbone au laboratoire, par M. **E. GRAEFE** (*Chem. Rev.*, 1906, p. 30).

Le tétrachlorure de carbone présente des avantages sur les autres dissolvants pour les essais de laboratoire, dans l'industrie de la paraffine. Le tableau suivant donne les quantités de paraffine, à point de fusion 53°,5, qui se dissolvent à 20° dans 1 centimètre cube des divers dissolvants :

Ether acétique	1	mmg.	1
Acétone	1	—	2
Alcool 96 p. 100	1	—	9
Ether	83	—	4
Ether de pétrole	200	—	0
Ligroïne	244	—	0
Chloroforme	246	—	0
Benzine	285	—	0
Tétrachlorure de carbone	317	—	0

Le tétrachlorure de carbone s'emploie aussi avantageusement comme dissolvant pour la détermination de l'indice d'iode, pour établir, dans l'industrie de la paraffine, la teneur en hydrocarbures non saturés. Des essais comparatifs, avec le chloroforme et le tétrachlorure de carbone commercial, ont donné des résultats parfaitement concordants, tandis qu'il n'en est plus de même avec le tétrachlorure exempt de soufre.

Le tétrachlorure peut aussi remplacer l'alcool pour la précipitation fractionnée de la paraffine et la détermination des points de fusion des diverses fractions. Enfin, le prix peu élevé du produit et sa non-inflammabilité sont aussi des avantages.

R.

Sur quelques matières tannantes, par MM. E. STRAUSS et B. GSCHWENDNER (*Zeits. Angew. Chemie*, 1906, p. 1122).

Les auteurs ont étudié les matières tannantes du thé, du sumac, du maletto et du quebracho, qu'ils ont préparées aussi pures que possible : ils indiquent les réactions qu'elles donnent avec divers réactifs et décrivent un certain nombre de dérivés (acétylés, bromés, etc.). Le quebracho renferme deux groupes méthoxy et sa formule serait $[C^{21}H^{14}O^{15}(OCH^3)^2]^2$. Il existe une parenté très proche entre les matières tannantes du thé, de l'écorce de maletto et du quebracho, mais le sumac n'est pas, comme on l'avait admis jusqu'alors, identique avec le tannin.

R.

MATIÈRES COLORANTES

Sur l'outremer au bore, par M. J. HOFFMANN (*Zeits. Angew. Chemie*, 1906, p. 1089).

Au cours de recherches sur la coloration jaune que communique au verre le sulfure de sodium, M. Knapp avait observé une coloration bleue du borax, qu'il attribua à la formation d'un corps analogue à l'outremer. C'est sur lui que portent les recherches de l'auteur.

Si l'on chauffe, dans un creuset de porcelaine, du borax déshydraté sur la flamme du chalumeau, jusqu'à fusion, et qu'on y projette du sulfure de sodium, la masse fondue se colore en jaune et en brun ou en brun noirâtre, quand les proportions de sulfure augmentent. Si l'on continue à chauffer, la coloration devient plus claire et disparaît finalement. Le verre de bore se comporte donc comme un verre de silice.

Si l'on vient à ajouter de l'acide borique au verre de bore fondu, jaune ou brun, on observe, après que la masse a cessé de mousser, une coloration qui va du jaune brun au brun sale, avec de petites quantités d'acide borique, mais qui devient d'un bleu plus ou moins pur, avec des proportions plus élevées d'acide borique.

D'après les proportions dans lesquelles se trouvent le sulfure de sodium et l'acide borique dans le verre de bore, la coloration bleue devient bientôt plus claire ; si l'on ajoute un peu de sulfure de sodium, elle devient bleu foncé, opaque en couches épaisses et presque noire, tandis que l'addition de petites quantités d'acide borique, à un verre de bore coloré en jaune par le sulfure de sodium, donne une couleur verte, mélange de jaune et de bleu.

Pour obtenir un outremer de bore d'un bleu foncé, on emploiera :

Borax	3 gr.	6
Acide borique	1	5
Sulfure de sodium . .	0	9

L'emploi de polysulfure de sodium ne modifie pas essentiellement les nuances.

Si l'on chauffe un outremer de bore, bleu ou vert, à haute température, une partie du soufre est brûlée : la masse devient plus claire, puis incolore.

Le soufre en nature, introduit dans le mélange fondu de borax et d'acide borique, lui communique, comme le sulfure de sodium, une coloration bleue.

On peut remplacer ce dernier par le sulfure de potassium. En fondant l'acide borique anhydre et le sulfure de sodium, on obtient aussi la coloration bleue. Il faut prendre un excès d'anhydride borique, soit, par exemple, 17 grammes pour 2 grammes de sulfure de sodium. Des essais de fusion d'acide borique et de soufre n'ont donné que des résultats négatifs. Par contre, un mélange de borax et de soufre se colore en bleu par l'addition de P^2O^5 ou d'alun. Le borax, fondu avec du soufre ou du sulfure de sodium, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et chauffé, devient, par places, bleu foncé : un excès d'acide décolore la masse.

L'acide chlorhydrique agit de même. Si l'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans une solution de triborate de sodium, et qu'on évapore, on obtient une masse écumeuse qui, par fusion, se colore en bleu.

Les sels des acides du phosphore, additionnés d'acide borique et de soufre ou de sulfure de sodium et fondus, se colorent de même. L'essai réussit le mieux quand on introduit à la fois l'acide borique et le sulfure de sodium dans le sel de phosphore en fusion.

Les sulfures de calcium, baryum et strontium, employés au lieu du sulfure de sodium, ont donné des résultats positifs, mais la nuance bleue est moins intense, et le verre moins homogène.

On a aussi tenté de remplacer le soufre par le sélénium et le tellure. Avec le premier et le borax, on obtient une coloration rose pâle, puis brune, qui, par refroidissement de la masse, tourne au brun rouge. L'acide borique donne un rouge écarlate au produit de la fusion. Avec les sels de phosphore, la coloration est grise et n'est pas modifiée par l'acide borique. Le tellure introduit dans le borax fondu ne donne pas de coloration caractéristique : il s'y dissout, du reste, mal. Le tellurate de sodium, au contraire, communique au borax fondu une coloration jaune, puis brune et noire : l'addition d'acide borique donne une coloration sale, tournant au brun par refroidissement. Les sels de phosphore et le tellurate de sodium donnent un verre brun rouge, que l'acide borique colore en jaune d'ambre.

Propriétés de l'outremer au bore. — Il résiste assez bien aux influences atmosphériques, conservant bien la nuance après une année, mais ayant perdu de son brillant. Un produit bleu foncé, réduit en poudre, paraît bleu clair. Dans l'eau, il se dissout difficilement et la solution incolore a une réaction alcaline. L'acide chlorhydrique étendu le dissout déjà à froid : à l'ébullition, il se dégage beaucoup de H^2S.

Traités par l'eau, les borates bleus laissent un résidu, composé surtout de SiO^2 ; il renferme, en outre, Na^2O, B^2O^3, Fe^2O^3, Al^2O^3, SO^2 et SO^3. Le sulfure de l'outremer au bore est précipité à l'état de sulfure de zinc par le sulfate de zinc. Le précipité, décomposé par l'acide chlorhydrique, ne donne pas une réaction de H^2S correspondant à la quantité de soufre contenu dans l'outremer. Le liquide, séparé par filtration du précipité, ne donne pas de précipité de soufre par HCl : l'outremer au bore ne renferme donc pas d'hyposulfite. Ce même liquide, traité par HCl et Zn, dégage H^2S, qu'on met en évidence avec une solution alcaline de plomb. L'outremer au bore renferme donc un sulfure ou un sulfite.

On peut, avec le borax, l'acide borique et l'hyposulfite de soude, préparer de l'outremer au bore, mais celui-ci ne renferme pas traces d'hyposulfite, celui-ci étant décomposé, par la haute température de la réaction, en sulfure et sulfate.

La quantité de sulfure est plus grande dans les borates noirs que dans les borates bleus transparents.

Si l'on compare la composition centésimale du borax anhydre ;

$Na^2O = 30,70$ p. 100 $B^2O^3 = 69,30$ p. 100

avec celle du produit de la fusion,

$Na^2O = 25,81$ p. 100 $B^2O^3 = 70,30$ p. 100

on conçoit l'impossibilité de faire de l'outremer au bore avec le borax seul.

La préparation de l'outremer au bore ne nécessite pas de températures bien élevées et la température la plus basse à laquelle on peut opérer est celle de la fusion de $CaCl^2$, soit 720°.

Comme l'outremer de bore, préparé dans un creuset de porcelaine, renferme de la silice et des corps du troisième groupe, on refit la préparation avec des matières premières pures et dans un creuset de platine, et on constata ainsi que ni la silice, ni les corps du troisième groupe ne sont nécessaires pour sa formation.

La coloration de l'outremer de bore est due à la présence du soufre, comme le montrèrent les essais suivants. Trois creusets, renfermant le même mélange de matières premières, sont chauffés jusqu'à fusion.

Quand le produit est bleu foncé, on retire un des creusets; le second est chauffé encore trois quarts d'heure environ, jusqu'à ce que son contenu soit bleu clair, enfin le troisième est chauffé deux heures, jusqu'à complète décoloration.

	I	II	III
Soufre. .	0,52 p. 100	0,13 p. 100	0 p. 100

Si l'on dissout l'outremer vert dans l'eau, la solution possède une coloration vert jaune : à l'ébullition, on peut déceler H^2S au moyen de papier au sel de plomb. L'addition de HCl produit un dépôt abondant de soufre précipité ; l'ébullition de la solution aqueuse, ainsi que l'addition d'eau produit le même effet. Les verres de bore verts renferment manifestement Na^2S, comme il est facile de le constater avec le nitro-prussiate de soude, et, d'après l'analyse, renferment plus de soufre que les borates bleus.

En chauffant les mono, di, tri, tétra et pentaborates dans un courant de H^2S et de CS^2, on constate que la coloration bleue se produit d'abord avec le triborate, bien que le tétraborate donne des verres particulièrement beaux. En employant des borates de potassium, l'auteur a obtenu les colorations les plus foncées avec un borate à 23,86 p. 100 de K^2O et 76,14 p. 100 de B^2O^3.

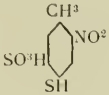
R.

Sur les colorants soufrés, par M. **FICHTER** (*Zeits. angew. Chemie*, 1906, p. 1210).

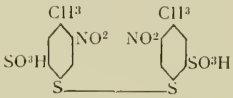
En partant de l'hypothèse que les colorants soufrés renferment des groupes SH, qui, par oxydation, donnent naissance à des disulfures, l'auteur a préparé divers colorants azoïques avec un seul groupe mercaptan. Ces colorants ne sont que faiblement solubles dans le sulfure de sodium.

Pour faire la comparaison avec un colorant renfermant plusieurs groupes SH, l'auteur a préparé l'orthodithiotoluidine,

en partant de la nitro-toluidine sulfonique, dont on remplace, par une réaction connue, le NH^2 par SH :

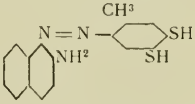


Par oxydation, ce corps se transforme en disulfure :



qu'on chlore, pour remplacer les SO^3H par des SO^3Cl, et qu'on réduit ensuite.

En diazotant l'orthodithiotoluidine et combinant le diazoïque avec la β-naphtylamine, on obtient un colorant soufré de la constitution suivante :



qui renferme 27 p. 100 de soufre, ou son disulfure. Ce colorant se dissout facilement dans le sulfure de sodium et teint alors le coton en rouge vif; malheureusement, la nuance n'est solide ni à la lumière, ni aux acides.

Ces essais montrent que, pour qu'un colorant azoïque soit soluble dans le sulfure de sodium, sa molécule doit renfermer au moins deux groupes SH.

R.

MATIÈRES COLORANTES interdites en Hongrie pour les substances alimentaires (*Chem. Zeits.*, 1906, p. 139).

Sont interdits les colorants suivants : Aurantia, jaune et rouge de coralline, le dinitro-crésol et ses composés métalliques, la gomme-gute, le jaune de Martius, l'orangé III, l'acide picrique et tous ses dérivés, les oxalates des colorants non nocifs par eux-mêmes, enfin tous les colorants organiques ou minéraux, qui renferment de l'antimoine, de l'arsenic, du baryum, du cadmium, du mercure, du plomb, de l'étain, du cuivre, de l'urane, du zinc en quantité suffisante pour souiller le produit. Par exemple, il y a interdiction, si 5 grammes du colorant sec ou en pâte, ou si une solution correspondant à 5 grammes donnent dans l'appareil de Marsh, dans l'intervalle d'une demi-heure, un anneau d'arsenic; de même, si 5 grammes de colorant sec renferment plus de 2 milligrammes de mercure, plus de 10 milligrammes de plomb ou d'antimoine, ou bien plus de 50 milligrammes de baryum, de cadmium, de chrome, d'étain, d'urane, de zinc ou de cuivre.

Les colorants, considérés comme inoffensifs, ne peuvent être vendus ou mis en vente que dans des récipients fermés ou des emballages portant la men-

tion nettement visible que la couleur est destinée aux usages alimentaires et n'est pas nuisible, la signature du fabricant, le nom de la maison de commerce et, quand il s'agit de mélanges de matières colorantes, la composition de ces mélanges.

R.

MATIÈRES COLORANTES (Emploi des) pour l'étude des terrains, par M. B. SJOLLEMA (*Zeits. angew. Chemie*, 1906, p. 713).

Les substances colloïdales du sol se laissent facilement teindre par la fuchsine, le violet méthyle, le bleu méthylène et les solutions aqueuses de différents autres colorants, sans aucune adjonction.

Si l'on agite quelques grammes d'un terrain glaiseux ou argileux avec de pareilles solutions, celles-ci se décolorent : les substances colloïdales se teignent et les corps quartzeux restent incolores. Les terrains sablonneux prennent peu de couleur. Comme la silice, l'alumine et les silicates d'alumine se comportent différemment avec les diverses couleurs, il serait peut-être possible d'établir ainsi une méthode de dosage quantitatif (*Bied. Centralbl. Agrik. Ch. f. Agric. Ch.*, p. 423).

TEINTURE

TEINTURE DES FILÉS en colorants azoïques, par M. F. ERBAN (*Färber. Zeit.*, 1906, p. 117).

Influence de la composition de la concentration du bain de diazoïque sur la nuance, l'égalité et la solidité au frottement. — Quand la fibre imprégnée de naphtolate de soude et séchée, est mise au contact du bain de diazoïque, il se produit simultanément les trois réactions suivantes :

1° Le naphtolate de soude s'imprègne d'eau, se dissout et se diffuse dans le bain.

2° L'acide du bain de diazoïque neutralise la soude et précipite du naphtol, soit sur la fibre, soit dans le bain.

3° Le diazoïque s'unit au naphtolate de soude et aussi, mais plus lentement, au naphtol libre, très divisé, qui est en suspension dans le bain ou sur la fibre, et donne naissance à un colorant azoïque insoluble.

Le but qu'on se propose est d'obtenir une combinaison aussi complète que possible du naphtolate de sodium et du naphtol déposé dans la fibre, avec le diazoïque, tout en s'opposant,autant que possible, à la dissolution du premier et à sa précipitation par l'acide. Le résultat sera d'autant meilleur que la copulation sera plus rapide. D'une manière générale la copulation est d'autant plus rapide que la solution de diazoïque est plus concentrée, et sa vitesse diminue à mesure que la dilution augmente. Aussi longtemps que la solution de diazoïque, qui remplit les cavités de la fibre et entoure celle-ci comme d'une couche adhérente, est assez concentrée pour pouvoir se combiner au napthol présent dans et sur la fibre, il est possible que la réaction 3° se fasse plus vite que les réactions secondaires nuisibles 1° et 2°. Si la concentration de la solution est trop faible pour que tout le naphtol soit combiné, la combinaison se fait plus lentement, le naphtolate de soude en excès se répand dans le bain et donne, avec l'excès de diazoïque, un colorant azoïque insoluble, qui se dépose sur le duvet du fil et occasionne le dégorgeage. Une autre partie du naphtolate de soude est encore précipitée par l'acide dans et sur la fibre, et ce naphtol libre donne naissance lentement à la formation d'un azoïque jaunâtre ou rouge brique.

Il faudrait donc tenir le bain de diazoïque aussi concentré que possible, et le tenir au moins à une force équivalente à celle du bain primitif, pour éviter la dissolution du naphtolate de soude et la combinaison avec le naphtol en excès : mais la question de prix s'y oppose.

Il y a à tenir compte aussi d'une autre circonstance importante. Dans la teinture des filés, on n'a point à faire à des fils isolés, indépendants, mais à des paquets de fils d'une certaine épaisseur, que le bain de teinture doit pénétrer.

Pendant que le bain de diazoïque traverse les couches superficielles, il s'appauvrit, la vitesse de la combinaison diminue et la dissolution du naphtolate s'ensuit. La concentration du bain doit être assez grande, pour qu'après avoir pénétré à l'intérieur du paquet de fils, il renferme encore assez de diazoïque pour saturer tout le naphtol. Pourtant, même avec une concentration suffisante, on n'obtient pas des teintures égales et l'on constate la présence de traînées jaunâtres.

Quand on arrête pendant un temps très court la machine, où l'on foularde des pièces naphtolées en diazoïque, on observe sur toute leur largeur des bandes jaune orange, correspondant à la partie qui est restée, un court espace de temps, au-dessus du niveau du bain. Le même phénomène se constate avec les filés. Il tient à ce que le liquide incolore, mais acide, monte par capillarité au-dessus du niveau du bain pendant l'arrêt momentané et dissout ou précipite le naphtol : ce liquide acide mouille le fil plus vite que le diazoïque ne peut le faire.

Pour éviter cet effet de capillarité, l'auteur a imaginé d'épaissir le bain de diazoïque avec une solution de dextrine : pour 100 litres de bain, renfermant 100 grammes de *p.*-nitraniline diazotée par litre et correspondant à une préparation de 22 grammes de naphtol par litre, on emploie 2 kilogrammes de dextrine. Même si le bain de diazoïque s'échauffe par le passage des filés, cela ne nuit pas à l'égalité de la teinture, tandis que, sans dextrine, on a des taches jaunâtres. Le travail a la machine, où les rouleaux sont imprégnés du bain, et qui est plus lent, ne serait pas possible sans épaississant.

Il est bon d'employer de la dextrine blanche ou jaune clair, car la dextrine foncée donne, au rouge, un reflet brunâtre.

Si la solution de diazoïque est insuffisamment épaissie, les filés plonges dans le bain sont d'abord rouge orange et montrent au lissage une couleur à reflet métallique, bien que non inégale. Si l'on fait cette constatation, il faut augmenter la proportion de dextrine. Quand il y a trop peu de dextrine, la nuance est jaunâtre et pauvre : la couleur décharge plus au frottement.

Divers épaississements ont été essayés et, au point de vue de la conservation du bain de diazoïque, l'adragante est préférable à la dextrine, mais elle est plus chère et de préparation assez longue.

Si l'on emploie la nitraniline, la nitrosamine ou le nitrazol, cas où l'on ajoute de l'acétate de soude au bain, on peut dissoudre celui-ci avec la dextrine, tandis qu'on ne doit jamais mélanger les solutions de dextrine avec les corps alcalins, par exemple,

la soude caustique pour le rouge azophore, car la dextrine brunit, se caramélise et, mélangée au bain acide de diazoïque, produit beaucoup de mousse et donne un bain trouble et un rouge jaunâtre. Même avec les sels peu alcalins, carbonate, borate, le même effet se produit. En pareil cas, le mieux est de sacrifier le bain défectueux, pour ne pas gâter la marchandise. Il faut aussi ne pas oublier que les solutions épaissies filtrent difficilement et lentement, et par agitation donnent une mousse visqueuse, qui ne disparaît pas rapidement, de sorte qu'il ne faut ajouter la dextrine que quand on n'a plus à filtrer, ni à brasser le bain.

En ce qui concerne les teneurs respectives des bains de naphtol et de diazoïque, les proportions théoriques sont, par litre, 1/10 molécule, soit 14 gr. 8 naphtol et 13 gr. 8 nitraniline. On devrait donc, pour un bain de naphtol à 22 grammes par litre, employer 21 grammes de nitraniline, mais l'expérience a montré qu'il suffit d'en prendre 12 gr. 8.

Plus le diazoïque se combine rapidement, et moins le bain de diazoïque a besoin d'être concentré; avec la nitraniline, la nitrosamine et le nitrazol, il suffit de prendre la moitié de la quantité de naphtol, et avec le rouge azophore, pour un bain de naphtol à 22 grammes par litre, un bain renfermant la quantité de ce rouge correspondant à 11 gr. 2 de nitraniline et épaissi avec 20 grammes de dextrine par litre, donne encore de bons résultats.

Dans ce dernier cas, si l'on descend à la concentration correspondant à 9 grammes de nitraniline, la couleur passe bien plus lentement de l'orange au rouge, et il se forme plus de dépôt rouge dans le bain.

Si l'on n'est pas tenu de travailler très économiquement, on ne doit pas s'écarter des proportions 14 grammes nitraniline pour 22 grammes naphtol ou 22 gr. 5 naphtol R. Si l'on emploie des bains de diazoïque plus faible, il faut augmenter inversement la quantité de dextrine.

Étant donnée l'influence de la concentration et de la viscosité du bain de diazoïque sur les résultats de la teinture, la question se pose de savoir dans quels rapports réciproques doivent être le bain de départ et les bains de renforcement, de manière à ce que le bain moyen soit de constitution constante. La marchandise préparée en naphtol prend une quantité de diazoïque proportionnelle à la quantité de naphtol qu'elle renferme, que la combinaison se fasse sur la fibre ou dans le bain, mais les opérations de la teinture, manœuvre dans le bain, lissage, expression, etc., répétées, mélangent les diverses parties de la solution de diazoïque, qui finalement se trouve appauvrie. Une partie de cette solution est aussi emportée par l'expression des écheveaux et le volume en est diminué. Chaque renforcement du bain doit, non seulement refaire le volume primitif, mais encore remplacer la nitraniline enlevée, soit par réaction chimique, soit mécaniquement. Pour l'épaississant, il suffit que le bain de renforcement renferme la même quantité de dextrine que le bain primitif. R.

ROUGE DE PARANITRALINE (Sur le), par **M. H. POMERANZ** (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 184).

Les résultats auxquels est arrivé l'auteur sont les suivants :

1° Pour obtenir un rouge pur et vif, les éléments en présence, et en particulier le β-naphtol, doivent être à l'état dissous, lors de la copulation. C'est seulement quand le colorant rouge insoluble se forme sur la fibre aux dépens d'éléments complètement dissous, qu'il possède la vivacité et la pureté voulues. La présence de naphtol non dissous, soit en nature, soit à l'état de combinaison, ternit et salit la nuance;

2° Pour préparer une solution froide, de 20 à 25 grammes de naphtol par litre, il faut employer, en soude, plus que la quantité théorique. Schwalbe et Hiemenz emploient un excès de 23,7 p. 100 (7 grammes NaOH au lieu de 5 gr. 5). Cet excès est nécessaire, car le naphtolate de sodium se dissocie dans beaucoup d'eau;

3° Que se passe-t-il, quand la solution de naphtol renferme de l'alcali libre et qu'on sèche la marchandise ?

Si l'on ajoute de la soude caustique à une solution étendue de β-naphtol dans la soude concentrée, la solution se prend en masse; la soude libre précipite le naphtolate de sodium de sa solution. Cet essai vient à l'appui de l'hypothèse, que, si la concentration de la solution de naphtol devient trop grande au séchage, il se sépare du naphtolate de sodium, ce qui peut nuire au rouge. Le séchage de la marchandise à la hot-flue ne dépasse pas, comme on le sait, un certain degré; la marchandise humide donne des teintures non solides au lavage.

C'est là qu'il faut chercher l'explication du fait, qu'un trop grand excès d'alcali ou la présence de sulfate de soude, sont nuisibles à la préparation, et, d'autre part, on explique que l'addition de glycérine permette, à cause de son hygroscopicité, de sécher aux tambours la marchandise qui ne peut l'être à la hot-flue;

4° Le β-naphtol est soluble dans le savon. Si l'on neutralise 50 grammes d'acide gras avec de la soude et qu'on étende à 1 litre, cette solution, à 70°-80°, dissout 25 grammes de β-napthol. Les huiles d'olive, de coco, de ricin, de colza et de lin dissolvent le naphtol; c'est l'huile de lin qui semble le mieux le dissoudre, bien que le rouge obtenu au moyen de cette solution ne soit pas aussi beau qu'on pourrait s'y attendre.

Les solutions chaudes se troublent par le refroidissement, à l'exception du savon d'huile de ricin, et il se sépare une partie du naphtol (1/6 à 1/5) à l'état cristallisé. Une solution de β-naphtol, dans un savon neutre, donne un beau rouge. Pour dissoudre tout le naphtol (plus de 50 grammes d'acide gras nuisent à la nuance), il faut ajouter à la solution de savon encore assez de soude caustique pour que le naphtol reste dissous à froid. Le savon d'huile de ricin supporte le mieux la présence d'alcali libre.

La formule ordinaire qui consiste à dissoudre le naphtol dans la soude et à ajouter de l'huile sera modifiée ainsi : dissoudre le naphtol dans du savon et ajouter la soude nécessaire. Les deux formules se confondent quand la préparation d'huile est un acide gras incomplètement neutralisé ou un savon ammoniacal.

La préparation faite avec du savon et aussi peu d'alcali caustique que possible donne les meilleurs résultats et souffre peu du vaporisage.

L'action du savon dans la production du rouge de paranitraniline peut donc être attribuée à son pouvoir dissolvant pour le naphtol.

R.

RAPPORT sur les plis cachetés de M. PAUL WENGRAF, nos 1443 et 1519, par M. **LÉON BLOCH** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 136).

Je viens vous rendre compte de l'examen que j'ai fait des plis ci-dessus mentionnés. Il s'agit d'un tissu de coton destiné à être grattè et auquel le tissage a incorporé des petites parties de laine. Ce tissu est teint en un noir d'aniline qui ne se fixe que sur le coton, la laine non colorée ne prenant pas cette couleur. L'article permet les variations que donnent des teintures doubles, l'une en noir pour le coton, l'autre en rouge, bleu, violet, vert, etc., pour la laine.

L'auteur opère de la manière suivante :

Le tissu (ne supportant qu'un décreusage très sommaire et pas de chlore du tout, afin d'éviter que la laine ne se teigne en noir) est simplement passé en $NaCO_3$ et en savon. On lave et on foularde en noir Prud'homme à la Hot-flue, s'il s'agit d'obtenir un fond noir, la laine restant blanche ; ou bien, si cette dernière doit être coloriée, on la teint d'abord en des couleurs appropriées, telles que la tartrazine, l'écarlate, la cyanine, etc., en présence de H_2SO_4. On lave et on procède à la teinture en noir. Voici sa formule :

3 kgr. 500 $NaClO^3$. 6 — de prussiate jaune. 11 — 500 de sel d'aniline dissous dans 20 litres d'eau. 0 kgr. 900 huile d'aniline. 1 — d'acide acétique. Mettre à 100	Passage en Mather Platt, puis en $NACO^3$, savonnage et grattage.

L'auteur décrit divers essais qu'il a entrepris pour obtenir le blanc le plus pur, à côté du noir le plus franc ; mais il n'est pas arrivé à un meilleur résultat que celui dont je viens de vous donner le sommaire.

La fabrication d'articles de coton et laine est vieille, très vieille même. Il y a beau temps qu'on imprimait et teignait la marchandise connue dans nos pays sous le nom de chaîne de coton (et qui était à trame laine), soit avec des couleurs se fixant sur les deux fibres, soit sur l'une des deux seulement. C'est ainsi qu'on a vu de ces marchandises, la chaîne teinte en une couleur, laissant la trame blanche, ou inversement, ou bien teintes doublement, la chaîne en une couleur, la trame en une autre. Le principe auquel le travail Wengraf fait appel a souvent servi aussi pour des tissus de coton avec lisières devant rester à peu près blanches, alors que l'on prenait, pour ces dernières, la chaîne en laine, celle-ci ne se teignant pas dans les bains pour coton.

Mais, outre le fait que l'article général « coton avec effet laine » est connu quant à ses applications en teinture et en impression, nous nous trouvons ici en face d'un coloris spécial, à fond noir Prud'homme avec un effet de laine blanche ou colorée, et cet article se trouve absolument décrit dans l'ouvrage de la maison Castella : *la Teinture du coton*, de juin 1902, page 175.

Il y est dit : « On obtient un article spécial, *coton noir avec fils ou bouts de laine blancs*, en donnant un piétage avec du noir diamine et en remontant ensuite avec du noir d'oxydation. » Suivent les détails de cette double teinture. Bien qu'il s'agisse ici d'une teinture double en noir, et que M. Wengraf ne parle que d'une teinture unique en noir d'aniline, il ne s'ensuit pas moins que la fabrication décrite par lui est pleinement contenue dans l'ouvrage de la maison Cassella que je viens de vous citer, et peu importe que l'un emploie un noir d'oxydation, et l'autre un noir Prud'homme.

En face du second pli Wengraf de 1905, parlant de la teinture de l'objet laine avant celle du coton en noir, j'ai à vous citer le *Supplément* de ce même ouvrage, *daté de juin* 1904, et qui dit, *page* 134, en parlant de ce même article : « Pour obtenir des effets coloriés, on peut teindre la laine au préalable, comme indiqué aux pages 129-131, et le coton ensuite », et on trouve, en ces pages, les indications complètes au sujet des teintures doubles, du coton en noir, et de l'effet laine, soit comme dessin, soit comme lisière, en tout autre couleur.

Ces publications ont évidemment échappé à l'auteur et je vous propose, messieurs, de déposer les plis du docteur Wengraf aux archives et de publier le présent rapport au *Bulletin*.

IMPRESSION

Effets à deux couleurs sur laine, par surimpression d'acide sulfurique, par M. **GRANDMOUGIN** (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 223).

MM. Becke et Beil ont décrit (D. R. P. 168-113) un procédé pour modifier l'affinité de la laine pour les matières colorantes, lequel consiste à imprimer par places sur le tissu de l'acide sulfurique. L'auteur, lors de ses recherches sur le crépage de la laine, en 1898-99, s'est occupé de la même question. L'affinité de la laine pour les matières colorantes peut être modifiée par de nombreux réactifs : lessive de soude, acides forts comme les acides phosphorique, sulfurique, nitrique, les chlorures d'étain, de zinc, de calcium, les sulfocyanates, les bisulfites, les hydrosulfites comme la rongalite, la résorcine, les acides tartrique, citrique, etc.

Ces corps doivent être employés en solutions concentrées : l'action se produit soit à froid, soit à température élevée, en suspendant les pièces ou en vaporisant. Ces mêmes corps agissent aussi pour rétrécir les fibres de la laine et produire des effets de crépons.

Mais le crépage ne se produit que si on permet à la laine de se rétrécir, sinon le tissu reste uni. Si l'on teint avec divers colorants, les parties imprimées se comportent autrement que les autres. La mercerisation locale, par impression de soude, permet d'obtenir sur coton des effets à deux couleurs. Il était indiqué d'essayer de réaliser le même article sur laine.

A cet effet, on essaya les substances mentionnées et l'acide sulfurique. Celui-ci peut s'imprimer sans épaississement, comme la lessive de soude. Les rouleaux d'impression en cuivre et les racles en composition ne sont pas attaqués, mais comme doubliers il faudrait employer des tissus d'amiante.

R.

IMPRESSION SUR LAINE (avec addition de phénol, par M. **ED. JUSTIN MUELLER** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 72).

Ayant observé que le chlorage qu'on fait subir à la laine, pour la préparer à mieux recevoir les couleurs d'impression, rend cette fibre apte à se mouiller beaucoup plus facilement, j'en ai conclu qu'en ajou-

tant, à la couleur d'impression, un corps provoquant le mouillage de la laine, on devrait, sur tissu non chloré, obtenir un effet se rapprochant de celui qu'on obtient sur tissu chloré, avec une couleur ordinaire.

Comme corps avant la propriété indiquée, j'ai trouvé le phénol C^6H^5OH, l'alcool éthylique C^2H^5OH et jusqu'à un certain point le sulforicinate, mais le phénol donne le meilleur résultat.

J'ai, en outre, observé que le résultat, avec l'addition de phénol, est meilleur sur du tissu préalablement traité à l'acide sulfurique ; qu'en outre, sur du tissu ainsi traité, les couleurs ne coulent pas dans le blanc au lavage, soit après le lavage, comme cela arrive quelquefois.

Je fais le traitement à l'acide sur une cuve de teinture pendant une demi-heure, au bouillon, avec 10 p. 100 d'acide sulfurique du poids du tissu.

Comme proportion moyenne de phénol, j'emploie 30 grammes *par litre* de couleur d'impression.

Le résultat, avec addition de phénol, sur tissu traité à l'acide sulfurique est *bien meilleur* que sans cette addition sur tissu non traité, mais n'atteint pas tout à fait l'intensité qu'on obtient sur tissu chloré. La chose peut néanmoins avoir de l'intérêt pour l'impression sur fonds blancs. En outre, j'ai observé que, pour l'impression de fonds sur tissu chloré, on obtient des fonds plus unis, plus nets, en ajoutant un peu de phénol dans la couleur d'impression, ceci principalement pour les marines et noirs.

Pour l'impression sur laine peignée en rubans (système Vigoureux) où, pour des raisons techniques, on ne peut préalablement préparer la laine, l'addition de phénol provoque une impression plus facile, la laine se mouille mieux et on obtient, *avec la même pression*, plus d'intensité qu'avec la même couleur sans cette addition. Ci-joint quelques échantillons (1).

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **HENRI GROSHEINTZ** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 73).

Dans sa séance du 7 novembre 1905, le comité de chimie m'a chargé de l'examen du pli de M. Justin-Mueller n° 1411, déposé le 13 août 1903.

J'ai refait les essais décrits par l'auteur et suis arrivé sensiblement aux mêmes conclusions que lui. Je dis sensiblement, car j'ai constaté que l'addition d'acide phénique, à des couleurs destinées à l'impression sur laine non chlorée, ne produisait qu'une amélioration assez faible, et n'approchait pas de loin les résultats obtenus sur laine chlorée, même avec des couleurs ne contenant pas d'acide phénique. Cependant, il faut reconnaître que l'acide phénique a une action bienfaisante, en favorisant immensément le mouillage de la laine par la couleur.

On peut démontrer ce fait, en déposant sur de la laine non chlorée, d'une part, une goutte d'eau, d'autre part, une goutte de solution d'acide phénique à 3 p. 100 : on constate que cette dernière mouille le tissu instantanément, tandis que l'eau s'y promène comme une goutte de mercure.

M. Justin-Mueller préconise, en outre, un traitement de la laine non chlorée, qui consiste à traiter celle-ci, avant impression, par le dixième de son poids d'acide sulfurique pendant une demi-heure au bouillon. Mes essais sur ce point n'ont pas été tout à fait concordants avec ceux de M. Justin-Mueller, mais ce point me paraît sans grande importance.

Enfin, M. Justin-Mueller étend l'application des couleurs, additionnées d'acide phénique, à l'impression du genre Vigoureux, où le chlorage offre de grandes difficultés ; comme nous ne pratiquons pas ce genre d'impression, je n'ai pas été à même de contrôler les résultats, mais il y a tout lieu de supposer qu'ils sont les mêmes que ceux obtenus sur tissu. On peut en juger par les échantillons accompagnant le pli de M. Justin-Mueller.

J'ajouterai en terminant, mais cela sans vouloir rien enlever au mérite du pli de M. Justin-Mueller qui est à ma connaissance le premier travail publié sur ce sujet (mon observation confirmant, du reste, l'objet du pli cacheté), que dans la maison Scheurer-Lauth et Cie, nous avons additionné d'acide phénique certaines couleurs de laine dès l'année 1897 et que nous avons été très satisfaits des résultats obtenus. Mais ce procédé n'est pas général, car nous avons constaté que, sur certaines couleurs, l'acide phénique a une action plutôt nuisible. Toutefois, la maison Scheurer-Lauth et Cie n'a jamais rien publié à ce sujet. Nous avons dû, après quelque temps, renoncer à l'emploi de l'acide phénique, parce que nous nous étions servi au début d'un acide insuffisamment purifié, qui laissait à la marchandise une odeur indélébile, inconvénient que ne présente pas l'acide pur.

Ne connaissant pas d'antériorité au travail de M. Justin-Mueller, je vous propose d'en voter l'impression au *Bulletin*, suivie du présent rapport.

VIOLET MODERNE et bleu 1900 (Nouveau genre de fixation) (Durand et Hugenin), par M. **CAMILLE FAVRE** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 133).

Le violet moderne et le bleu 1900, imprimés avec tannin sur coton, se fixent en partie par vaporisage, un passage subséquent en bichromate développe des nuances d'une solidité remarquable au savon et à la lumière. Le bleu 1900 donne la nuance du bleu d'alizarine, le violet moderne un bleu beaucoup plus violacé. On peut facilement varier l'intensité et la vivacité, en concentrant plus ou moins le bain ou en variant la température. Les échantillons ci-inclus (1) ont été passés en bichromate de soude à 25 grammes par litre, pendant une minute à 25° R.

Voilà la formule de ces deux couleurs d'impression :

Bleu 1900

40 gr. bleu 1900 poudre.
1/8 lit. acide acétique.
1/8 — eau.
3/4 — épaississant à l'amidon et adragante.
2/10 — tannin acétique $\frac{100 \text{ gr.}}{1 \text{ lit.}}$

Violet moderne.

120 gr. violet moderne pâte 40 p. 100.
1/10 1/40 lit. acide acétique.
1/10 1/40 — eau.
1/10 1/20 — épaississant à l'amidon et adragante.
2/10 — tannin acétique.

Imprimées avec addition d'acide citrique, sur

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

acétate d'alumine, ces couleurs peuvent servir à faire l'article bleu sur rouge turc.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **OSCAR ALLISTON** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 134).

Se basant sur le fait que les dérivés de la gallocyanine se fixent, tant sur mordant de chrome que sur mordant de tannin, M. Favre, dans le premier de ses plis cachetés, propose de combiner les deux mordants en imprimant les colorants — notamment le violet moderne et le bleu 1900 — au tannin, vaporisant et passant ensuite au bichromate. Les nuances (qui dépendent de la concentration et de la température du bain de bichromate) sont en effet remarquablement solides au savon et à la lumière.

M. Favre m'a fait part, pendant le cours de mes essais, d'un perfectionnement qu'il a apporté à la fabrication, qui consiste dans l'addition de 3-4 grammes d'acide oxalique au litre de couleur. Cette addition empêche les couleurs de précipiter, tout en rendant des nuances plus franches.

Par addition d'acide citrique, on obtient, sur acétate d'alumine, l'article bleu sur rouge turc. Il est toutefois nécessaire de chromer avant le bousage, qui, sans cela, enlève la plus grande partie de la laque colorant tannin.

Dans le pli n° 1442, M. Favre obtient de l'enlevage bleu sur rouge para, en additionnant aux couleurs précipitées de l'hydrosulfite NF. Une antériorité à ce genre de fabrication existant déjà dans le pli cacheté n° 1421, du 24 septembre 1903, de la manufacture Émile Zundel (voir rapport de M. Henri Schmid), il est superflu d'y revenir.

M. Favre continue ensuite ses essais de la fixation — au tannin, avec chromatage ultérieur — des dérivés de la gallocyanine et constate que le bleu pour fond R extra (Dur.-Hug.) et les phénocyanines se prêtent également à ce mode de fabrication. D'après mes essais, répétés plusieurs fois, les couleurs obtenues avec les phénocyanines par ce procédé ne sont guère plus vives — comme le prétend l'auteur — que celles obtenues par impression avec acétate de chrome : elles sont même moins vives que les couleurs à l'acétate de chrome, chromées à chaud, et ressortent plus verdâtres.

Ce pli offrant moins d'intérêt, je vous proposerai, messieurs, de le déposer aux archives et de voter la publication du pli n° 1406 dans le *Bulletin*, suivie du présent rapport.

RAPPORT sur le pli cacheté de M. F. POLLAK, n° 1357, par M. **HENRI SCHMID** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 126).

L'article que M. Pollak nous fait connaître dans son pli cacheté nous rappelle l'ancien article *réserve sous blanc enlevage sur bleu de cuve*, qui consistait à imprimer sur le bleu une couleur composée d'agents réducteurs, tels que : sel d'étain, hyposulfite, sulfocyanure, et à soubasser avec la couleur enlevage ordinaire ou au chromate neutre, ensuite à passer en acide.

Par le principe inverse — impression d'une réserve oxydante et surimpression d'une couleur enlevage réductrice, suivie de vaporisage — on en arrive au pendant sur fond diazoïque ; c'est ainsi qu'on obtient, par exemple, des dessins rouges sous un soubassement blanc qui recouvre un fond rouge azoïque.

Voici la réserve oxydante que M. Pollack emploie :

100	bichromate de soude.
76	soude caustique.
160	eau.
140	chlorate de soude.
60	chlorure d'ammonium.
240	british gum.
40	huile cirée.
20	essence de térébenthine.
240	acétate d'alumine 15° B.
1000	

La priorité de ce procédé paraît appartenir à M. F. Pollak. Il est vrai que les Farbwerke de Hœchst ont communiqué à leurs clients un procédé semblable ; cependant, la circulaire qui en parle n'a paru qu'au mois d'octobre de l'année passée, tandis que le pli de M. Pollak date du mois d'août 1905.

Les Farbwerke emploient une couleur au chlorate alcalin fortement acidifié par un acide organique fixe pour réserver le soubassement d'hydrosulfite-formaldéhyde, tandis que M. Pollak donne la préférence à un mélange de chromate et chlorate alcalin, qu'il additionne, au surplus, d'acétate d'alumine pour prévenir la formation éventuelle d'acide sulfurique libre, par suite de l'oxydation de l'hydrosulfite.

Il est certain que le chlorate, en milieu d'acide, est beaucoup plus efficace qu'à l'état neutre, et Hœchst, avec 100 grammes de chlorate de soude, atteint le même but que M. Pollak, qui emploie un mélange de 140 grammes de chlorate + 100 grammes de bichromate sodique (à l'état plus ou moins neutralisé). Dans la formule de Hœchst (100 grammes $NaClO_3$ + 60 gr. d'acide citrique + 840 gomme), le citrate de soude, formé dans la couleur, est susceptible de jouer un rôle protecteur semblable à l'acétate d'alumine. On peut aussi réserver l'hydrosulfite par le chlorate de soude seul, sans aucune autre addition, en en forçant la dose convenablement.

Les procédés de Hœchst ou de M. Pollak font supposer qu'il est nécessaire d'oxyder l'hydrosulfite, afin de le rendre inefficace à l'égard de l'azoïque. Il n'en est pas ainsi, il suffit d'imprimer une réserve simplement acide, renfermant, par exemple, 150 gr. d'acide citrique par litre, pour protéger entièrement le fond. L'acide hydrosulfureux qui est séparé de son sel se décompose sans pouvoir produire l'effet d'enlevage. Une formation d'acide sulfurique n'est pas à craindre ; la couleur réserve se conserve à volonté et présente, en outre, l'avantage de pouvoir s'appliquer sur des fonds de couleurs qui pourraient être effectuées par les oxydants.

M. Pollak propose pour les soubassements multicolores l'emploi de couleurs directes résistant à l'hydrosulfite-formaldéhyde (sans produire d'échantillon à l'appui) : il nous semble préférable, pour la vivacité des effets d'enlevage, d'employer à cet effet, comme le proposent les Fabwerke, les couleurs d'aniline fixées d'après le procédé moscovite ou celui de M. Jeanmaire, et de les réserver en incorporant dans la réserve acide des composés d'antimoine.

Un extrait du procédé de M. Pollak se trouvant déjà reproduit dans le procès-verbal du comité, je vous propose, messieurs, de classer son pli dans les archives.

APPRÊTS

Dissolution des apprêts et des épaississants, par MM. G. TAGLIANI (*Zeits. Farben-Ind.*, 1906, p. 241).

Les tissus renferment l'encollage, les épaississants des couleurs imprimées et l'apprêt. Les corps qui entrent dans leur composition sont : la fécule, l'amidon de maïs, de froment, de riz, etc., la dextrine, l'amidon grillé, les gommes, l'adraganthe, les lichens, la gélatine, l'albumine, la caséine, etc. Ils se trouvent avec de l'eau, de l'acide acétique, de la glycérine, des tannates métalliques, des matières colorantes, du savon, des huiles, des alcalis, etc.

Pour éliminer l'encollage des tissus écrus, on emploie depuis longtemps un procédé qui consiste à soumettre la marchandise, dans de grandes cuves cimentées, à une fermentation provoquée par la *levure de bière*. Pour 10.000 à 20.000 kilogrammes de tissus de coton, on emploie 1 kilogramme de levure pressée : la fermentation s'effectue à 20°-30°, dans un intervalle de temps variant de 48 à 72 heures.

Les auteurs ont cherché à vérifier si cette fermentation détruit complètement l'apprêt des tissus : ils ont opéré en employant beaucoup plus de levure, soit 1 kilogramme pour 1.000 kilogrammes de coton. Les essais ont été faits à 20°-30°, pendant 12, 24, 36, 48 et 72 heures, et portaient sur les différentes sortes de cotons suivants :

1° Bon coton brut, blanc : beaucoup de ligneux ;

2° Coton attaqué par des moisissures : blanc avec taches jaunes et grises;

3° Coton filé bien propre, légèrement encollé, blanc : très peu de ligneux ;

4° Coton filé attaqué par des moisissures, blanc avec taches grises : très peu de ligneux ;

5° Doubliers lavés à la machine, fortement colorés, encore très durs :

6° Doubliers non lavés, très colorés et très durs;

7° Tissus écrus de coton sain, blanc sale, peu de ligneux ;

8° Tissus écrus provenant de déchets de coton avec quelques taches de moisissures, très apprêtés, bruns et gris : beaucoup de ligneux.

Dans beaucoup de fabriques, au lieu de la levure, on emploie le *malt d'orge*, pour enlever les épaississants, encollages et apprêts. Pour étudier l'action diastatique du malt sur le coton, les auteurs ont employé une solution de malt renfermant 25 grammes d'orge, finement moulu, pour 1.000 centimètres cubes. La durée de l'action était de 2 heures à 60°-65°. Les résultats obtenus, en cherchant au moyen de l'iode le degré de transformation de l'amidon, montrent que le malt n'agit que faiblement et moins encore que la levure.

Les auteurs ont eu alors recours à un corps vendu sous le nom de *Diastafor* et constitué par une solution concentrée de ferments actifs. En opérant à 60°-70°, on arrive en 2 à 3 heures à éliminer complètement les apprêts et les épaississants. Pour leurs essais, les auteurs ont employé une solution à 3 p. 100 du produit commercial. Pendant toute la durée du traitement, il y a un dégagement très prononcé de CO^2.

Au bout de 6 heures, l'iode ne donnait plus la réaction de l'amidon.

Si, après vaporisage, on veut enlever l'épaississant de marchandises écrues (flanelles, pilous, etc.), un traitement au diastafor de quelques heures à 55°-65 est suffisant, et les couleurs appliquées sur le tissu ne sont pas dissoutes. Pour les doubliers, on appliquera le traitement 24 heures et pour la marchandise écrue 12 heures, les solutions de diastafor allant de 1 à 3 p. 100 et la température de 40° à 65°, suivant les cas. Comme les autres ferments, le diastafor agit sur les corps étrangers qui accompagnent le coton ; celui-ci devient plus clair et cette opération peut être considérée comme une préface du blanchiment.

Non seulement l'amidon, mais encore tous les corps azotés, gluten, gomme etc., qui entrent dans la composition des épaississants, sont enlevés par l'action du diastafor.

On sait que dans les procédés nouveaux de blanchiment, dans celui de Thies et Herzig par exemple, on commence par traiter la marchandise par un acide étendu (10 grammes SO^4H^2 à 60 p. 100, ou 16 grammes HCl à 30 p. 100, ou 0,5 HFl à 75 p. 100 et 1 litre d'eau).

Les auteurs ont constaté que, même à une température élevée, l'action des acides est inférieure à celle du diastafor.

Les alcalis agissent comme les acides et exercent sur certains épaississants une action dissolvante. En leur adjoignant un réducteur en faible quantité, glucose, glycérine etc., leur action est plus énergique. Si l'on a traité les tissus par le diastafor et qu'on les soumette directement à l'action de la lessive, les matières étrangères, encore attachées au tissu, sont complètement éliminées.

En résumé, les auteurs donnent les indications pratiques suivantes.

Écheveaux et tissus de coton écrus. — On les traite, à 70°, avec une solution de diastafor à 2-3 p. 100 : au bout de 2 heures on exprime, lave et soumet directement au lessivage. On peut aussi traiter par une solution alcaline renfermant un peu de glucose, à 100°, laver et lessiver.

Doubliers. — Laver à l'eau, bien exprimer peu de temps après, imprégner d'une solution de diastafor à 3 p. 100 et à 70°, laisser ainsi une nuit, et bien laver.

Une autre méthode consiste à laver à l'eau, traiter à 100°, par un alcali additionné de glucose, bien laver et, s'il le faut, repasser en eau alcaline à 100°.

Marchandise imprimée. — On dégomme par un passage en eau, exprime et traite à 50°-60° par une solution de diastafor à 3 p. 100 : au bout d'une demi-heure à 1 heure, on lave au large.

R.

SOIE CHARGÉE à l'étain résistant à la lumière, par M. O. MEISTER (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 131).

La charge au phosphate et silicate d'étain, employée sur une grande échelle dans la teinture de la soie, a, en dehors d'un grand nombre d'avantages, qui expliquent le succès industriel de cette charge, quelques graves inconvénients.

Tout d'abord, le peu de résistance de la soie ainsi chargée à la lumière et au magasinage, la *formation spontanée de taches rougeâtres*, quand elle est en contact avec de la sueur ou d'autres liquides contenant du sel marin, puis la perte de son toucher nerveux caractéristique, qui lui donne un aspect au toucher défavorable et mou,

Ces modifications peuvent provenir de changements d'ordre physique et d'ordre chimique, qui se passent dans la soie ou dans les substances minérales continuant la charge.

On peut, par exemple, songer à une hydrolyse par l'action des acides minéraux, à une deshydratation, à la transformation des substances minérales passant de l'état colloïdal à la modification cristalline. Puis il est possible qu'il y ait des phénomènes électro-chimiques ou proto-chimiques donnant lieu à une oxydation ou à la formation de chlore ou de dérivés chlorés.

Ce sont évidemment des phénomènes d'ordre chimique qui, lors de la formation spontanée des taches rougeâtres, détruisent non seulement le colorant mais aussi la soie. Par contre, l'altération subie en magasin ou à la lumière peut être due à un phénomène physique : la transformation de la charge passant de l'état colloïdal à la modification alcaline ; car en enlevant la charge minérale par l'acide fluorhydrique, par exemple, on peut rendre, en grande partie au moins, à la soie sa résistance initiale.

Des considérations de ce genre m'ont conduit à essayer divers moyens pour protéger la soie chargée, de façon à ce qu'elle résiste aussi bien aux influences d'ordre chimique que physique.

J'ai essayé surtout les matières tannantes, les substances protéiques, des corps hygroscopiques et des composés pouvant empêcher l'oxydation : parmi ces derniers il y a surtout les sulfocyanures qui ont donné de bons résultats.

Avec une préparation à base d'acide borique, de glycérine et de sulfocyanure d'ammonium et addition de tannin, j'ai réussi à conserver plusieurs mois, en plein soleil, une trame soie chargée à 100 p. 100 sans la moindre altération, tandis que l'échantillon témoin non préparé, montre, après quelques jours déjà, une diminution sensible de solidité et d'élasticité.

Ce procédé, qui a une grande importance industrielle, est employé pratiquement, dès novembre 1902, dans une grande teinturerie de soie.

RAPPORT sur le travail précédent, par M. **EUGENE GRANDMOUGIN** (*Bull. Soc. ind. Mulhouse*, 1906, p. 128).

Vous avez bien voulu renvoyer à mon examen le pli cacheté de M. Meister traitant la question d'améliorer la résistance des soies chargées au phosphate et silicate d'étain.

Cette question intéresse au plus haut degré l'industrie de la soierie et est toute d'actualité.

Ainsi que vous le savez, la charge au phosphate et silicate d'étain date d'une quinzaine d'années (1892). Elle remplaça rapidement la *charge mixte* à l'étain et au tannin et fut adoptée avec empressement par la plupart des teinturiers.

Par des passages alternatifs en chlorure d'étain et en phosphate de soude, on arrive facilement à augmenter à volonté le poids de la soie. On termine par un passage en silicate, et, par ce traitement, on obtient un toucher et un brillant qu'aucun autre procédé ne peut donner. Ce procédé est non seulement applicable aux soies foncées, mais il permet également de charger des soies claires, et, par son emploi très étendu, l'industrie de la soierie est à même de mettre la soie à la portée d'une nombreuse clientèle pour laquelle cette matière n'était pas accessible autrefois.

Le fait de diluer une matière première coûteuse par des matières minérales de peu de valeur, en conservant au produit initial toutes ses qualités, constitue un progrès industriel et économique des plus remarquables.

C'est ce qui explique le grand emploi de la charge au phosphate et silicate d'étain.

Mais cette charge a également des inconvénients.

Ainsi que M. Meister l'indique dans son pli, la soie aussi chargée perd, après quelque temps, surtout lors de l'exposition à la lumière, une grande partie de sa résistance. Puis il y a la formation spontanée de taches rougeâtres, qui mirent en émoi, il y a quelques années, toute l'industrie de la soierie.

Dans les soies teintes en nuances claires et absolument irréprochables au début, il se formait après un temps variable, quelques mois par exemple, des taches rougeâtres, où non seulement la coloration était détruite, mais où la soie elle-même se trouvait profondément altérée.

Grâce à de longues et patientes recherches de la part des divers auteurs — nous citerons surtout MM. Sisley et Gnehm — la cause de cette altération put être établie. C'était le chlorure de sodium provenant de la sueur qui, par une décomposition provoquée peut-être par des traces de cuivre (1), détruisait et le colorant et la soie.

La cause des altérations ainsi trouvée, on parvint à y remédier par une propreté méticuleuse lors de la manutention de la soie chargée au phosphate et silicate d'étain.

De plus, les industriels intéressés, notamment ceux de Zurich et de Crefeld, s'engagèrent, par une convention conclue pour sept ans, à ne pas donner une charge supérieure à 20-30 p. 100 à la chaîne et de 60-80 à la trame.

Cette convention vient d'expirer et, lors du Congrès international de Turin en 1905, devant régler cette question de la charge de la soie, un nouvel accord ne se fit point. La question fut renvoyée à une commission chargée de l'étudier.

C'est qu'évidemment le plus grave inconvénient de la soie chargée au phosphate et silicate d'étain : la production spontanée des taches rougeâtres mentionnée plus haut, avait fortement diminué à la suite des précautions prises. Cependant le danger existe toujours et de plus l'altération de la soie ainsi chargée lors de l'insolation et du magasinage continue à substituer.

L'altération rapide de la soie chargée en étain à la lumière est connue de longue date. Chose curieuse, la soie chargée à l'étain et au tannin (l'ancienne charge mixte) résiste bien à l'insolation.

On ne peut actuellement guère se prononcer sur la raison de cette altération. Est-ce une action oxydante de la lumière, ou bien la charge déposée dans la fibre passe-t-elle de la fibre colloïdale primitive à une modification cristalline capable de détériorer les parois de la fibre ?

L'auteur ne se prononce pas à ce sujet. Mais pro-

(1) O. Meister, *Chem. Zeitung*, 1905, n° 39. Ces traces de cuivre pourraient provenir de la monnaie de cuivre en usage dans certains pays de langue latine. D'après le professeur G. Gianoli (*Chem. Zeitung*, 1905, p. 1083), ce serait des traces de fer qui provoqueraient les taches en question. La présence de composés stanneux serait également nuisible.

fitant des résultats obtenus avec la charge mixte dont les matières tannantes protègent la fibre chargée en étain, ainsi que nous venons de le dire, il a trouvé, par analogie, que les sulfocyanures, ajoutés par exemple au bain d'avivage, ont également une action protectrice très prononcée.

Non seulement on n'a plus à redouter la formation des fameuses taches, terreur de tous les teinturiers, mais la soie, ainsi traitée, résiste bien à l'insolation, ce qui est très important pour les tissus servant à la confection d'ombrelles, de rideaux, pour la soie pour rubans, etc.

L'addition de glycérine et d'acide borique est légèrement avantageuse. Ces deux substances ont probablement pour but d'éviter une déshydratation de la charge et les modifications de structure qui peuvent en résulter.

L'observation de M. Meister permettant de réduire sensiblement les inconvénients de la soie chargée à l'étain est donc actuellement d'une très grande importance.

Je n'ai pas eu l'occasion de répéter les essais faits par l'auteur. D'abord, la charge de la soie exige une certaine routine, et puis des essais d'insolation concluants ne pourraient guère se faire à cette époque de l'année.

Vu la compétence bien connue de l'auteur et le renom justifié dont il jouit, vu aussi les renseignements favorables obtenus sur la nouvelle charge *M* ainsi créée, j'estime qu'il y a lieu de publier ce pli dans nos bulletins. Surtout que je n'ai trouvé aucune antériorité au sujet du procédé employé par l'auteur, qui a surtout en vue une prise de date pour empêcher que le fruit de ses recherches puisse être breveté d'un autre côté.

Vous pouvez faire précéder, si vous le jugez nécessaire, le pli en question du présent rapport, qui doit lui servir d'introduction historique.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

PRODUITS CHIMIQUES

Fabrication industrielle de l'acétone [*Pagés, Camus et Cie*] (B. F. 361379, 14 avril 1905, 22 juin 1906).

Le procédé évite la préparation préalable, toujours coûteuse, de l'acétate de chaux et permet d'obtenir, d'une façon continue, de l'acétone, beaucoup plus pure que dans le procédé ordinaire.

Ce procédé consiste dans l'action, à chaud, d'un courant de vapeurs d'acide acétique ou d'acide pyroligneux distillé sur un acétate ou sur une base susceptible de former, avec l'acide acétique, un acétate donnant de l'acétone par décomposition ignée. L'acétate, décomposé par la chaleur en acétone et en carbonate, est régénéré par l'action des vapeurs d'acide acétique, de sorte qu'un même poids, toujours minime, de base ou d'acétate peut servir à la production presque illimitée d'acétone.

Fabrication de cétones sulfoxylates [*Meister*] (B. F. 363495, 16 février-1er août 1906).

Ex. 1 : A une solution de 520 parties de bisulfite à 20° Baumé dans 500 parties d'eau sont ajoutées 130 parties d'acétone ; on introduit ensuite 200 parties de poudre de zinc remuées avec un peu d'eau et la masse est chauffée à 50-60°C., aussi longtemps que le pouvoir réducteur de la solution augmente. On la laisse refroidir ensuite, on filtre et on évapore dans le vide.

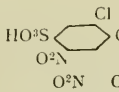
La réaction est accélérée en ajoutant un sel de zinc pendant la réduction.

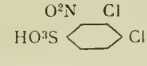
Ex. 2 : A 1000 parties d'une solution de bisulfite de zinc, contenant 114 parties de bisulfite de zinc, sont ajoutées 65 parties d'acétone. On introduit ensuite 120 parties de poudre de zinc en remuant et le tout est chauffé à 50° C., pendant 6 heures. On ajoute ensuite du carbonate de soude jusqu'à réaction alcaline faible et on filtre pour séparer la solution du carbonate de zinc précité. Par évaporation dans le vide, on obtient le produit de réduction sous forme solide.

Les cétones sulfoxylates ont une stabilité inférieure aux formaldéhydes sulfoxylates ; elles réduisent l'indigo sulfonique à froid et rongent le bordeaux.

Procédé pour séparer les acides isomères résultant de la nitration de l'acide 1.2 bichlorobenzène sulfo [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 362574, 20 janvier-29 juin 1906).

La nitration du 1.2 bichlorobenzène sulfo fournit 2 isomères, que l'on sépare grâce à la différente solubilité, dans l'eau, des acides libres nitro ou aminosulfonriques.

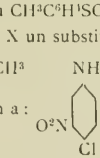
L'un des acides est :  l'autre :

ou 

Procédé de fabrication de nitrodérivés des arylsulfamides aromatiques [*Act. Gesell. Berlin*] (Add. : 5718 du 5 mai 1905-19 juillet 1906 au B. F. 349566).

Remplacement des arylsulfamides par des bases primaires ou secondaires substituées en para de la formule : X. $C^6H^4N < {}^{R}_{R}$ dans laquelle

$R = C^6H^5SO^2$ ou $CH^3C^6H^4SO^2$ et R un groupe alkyl ou aryl et X un substituant normal.

Ex. avec : on a : 

Procédé de production de la p. oxyphénylglycine amide [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 361449 8 mai 1905-15 juillet 1906).

On chauffe à reflux, 1 heure, 10 p. 9 p. aminophénol, 14 p. acétate de potassium cristallisé, 9 p. 5 chloroacétamide et 20 p. d'eau. La réaction est :

$$C^6H^4 < {OH \atop NH^2} + ClCH^2CONH^2$$
$$= C^6H^4 < {OH \atop NHCH^2CONH^2} - HCl$$

Procédé pour la préparation d'aminoalcools et de leurs dérivés [*J. Roussel*] (B. F. 361471, 13 mai 1905-17 juillet 1906).

On fait réagir les dérivés organomagnésiens dérivés des éthers halogénés sur les éthers des acides amidés gras ou aromatiques.

Procédé de fabrication des borates de l'hexa-méthylène amine [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 363764, 1er mars-7 août 1906).

On fait dissoudre, à chaud, 13 parties d'acide borique dans 80-85 parties d'alcool; on y ajoute 28 parties d'hexa-méthylène amine.

La base dissoute, on filtre et laisse refroidir. Les cristaux recueillis ont pour formule :

$$(HBO^2)^2 CH^2)^6N^4.$$

Procédé pour la production d'acides oxy-naphtobenzaldéhydine sulfonique et de leurs dérivés [*Cassella*] (B. F. 361393, 18 avril 1905-22 juin 1906).

Au lieu de condenser la 1.2 naphtylène diamine avec la benzaldéhyde, on part des diaminonaphtol sulfo, que l'on condense avec les amino ou les nitrobenzaldéhyde. Les corps formés se laissent diazoter.

Ex. A 25 K. 4., 1.2 diamin 5 naphtol 7 sulfo en suspension dans l'eau, on ajoute 21 k. 2 benzaldéhyde ou 24 k. m. aminobenzaldéhyde et fait bouillir jusqu'à solubilisation complète.

Procédé de production du camphre [*Ind. chim.*] (B. F. 362956, 2 février-18 juillet 1906).

Transformation de l'isobornéol en camphre par les hypochlorites. Exemple : A 100 parties d'isobornéol en suspension dans 500 parties d'eau, on ajoute, en remuant, 200 parties de chlorure de chaux, puis 500 parties d'eau. On chauffe en vase clos, 1 heure, à 70-80° C. On distille à la vapeur d'eau.

EXTRAITS TANNANTS. — **Procédé de décoloration des extraits tannants** [*Badische*] (B. F. 362780).

On ajoute, à un litre d'un extrait aqueux de bois de châtaignier, à 40° B., environ 5 grammes de rongalite C (formaldéhyde sulfoxylate de sodium à environ 90 p. 100) et on évapore à siccité dans le vide.

MATIÈRES COLORANTES

NAPHTALÈNE. — **Production de colorants noirs dérivés du naphtalène** [*Badische*] (B. F. 361447, 6 mai 1905-13 juillet 1906).

On fait bouillir, 3 à 4 heures, 100 kg. naphtazarine, pâte à 50 p. 100, dissoute dans 5.000 kg. d'eau et 220 kg. de soude caustique à 30° B. Il est bon de faire barboter de l'air. Après refroidissement, on précipite, par l'acide sulfurique, la naphtopurpurine :

Celle-ci teint la laine en rouge orange passant au noir rougeâtre par chromatage. Imprimé avec acétate de chrome, elle fournit un noir plein supérieur à celui de naphtazarine.

AZOÏQUES. — **Procédé pour la préparation de colorants diazotables pour coton** [*Cassella*] (B. F. 361397, 19 avril 1905-22 juin 1906).

100 k. 70 toluidine sont diazotés et versés, en présence d'un excès de carbonate de soude, dans une solution de 46 k. 5 oxynaphtodiaminobenzaldehy. 7 sulfo.

Le colorant, soluble en rouge dans l'eau, teint directement le coton en rouge bleuâtre, passant à l'écarlate vif par diazotage et développement au β-naphtol.

Procédé pour la fabrication du 5 nitro. 2 aminonaphtol et des matières colorantes qui en dérivent [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 361405, 22 avril 1905-22 juin 1906).

On nitre, par l'acide nitrosulfurique, l'éthényloaminophénol : $C^6H^4 < {O \atop N} > C.CH^3$ (anhydride acétique, sur O. aminophénol). Il se forme le 5 nitro. 2 aminophénol après enlevement du groupe éthényl par l'acide chlorhydrique. Diazoté et combiné aux sulfodes phénols ou aminophénols, il forme des colorants teignant la laine en nuances devenant vert noir, bleu noir ou noir jais par chromatage.

Procédé de production d'acides 1 aryl amino 8 naphtol sulfoniques et de colorants azoïques qui en dérivent [*Bayer*] (B. F. 364004, 9 mars-11 août 1906).

On chauffe les 1.8 aminonaphtol sulfo ou leurs sels, avec de l'eau, avec ou sans addition de sels d'amines ou d'agents condensateurs.

Ex. 1. : On chauffe 48 heures, à 140° C., 341 p. 1 amino 8 naphtol 3.6 disulfo de Na, 200 p. aniline, et 1000 p. d'eau.

Après avoir rendu alcalin par le carbonate de soude, on enlève l'excès d'aniline par la vapeur d'eau, neutralise et précipite par le sel marin le 1 phénylamino 8 naphtol 3.6 disulfo.

Les couleurs formés avec les diazo vont du violet au noir.

Procédé de production d'un colorant monoazoïque, destiné plus spécialement à la fabrication de laques [*Act. Gesel. Berlin*] (B. F. 361434, 3 mai 1905-13 juil. 1906).

Pour obtenir l'o. sulfo *p*. aminophényl éther, on traite 186 p. aminophényl éther, mélangés à un peu d'eau avec 100 p. acide sulfurique concentré. La masse séche, à 100° C., est ensuite chauffée, 12 heures, à 180° C. De la fonte, dissoute dans l'eau, et 110 p. carbonate de soude on extrait, par le ben-

zène, l'éther non transformé, et purifie, par précipitation, l'acide sulfonrique.

Par diazotation et copulation avec le β-naphtol, on a un colorant fournissant des laques bleu rouge.

ANTHRACÈNE. — **Production d'une nouvelle matière colorante de la série de l'anthracène.** [*Bayer*] (B. F. 364005, 9 mars-11 août 1906).

Ex. 1 : On chauffe, à 250-300°, pendant 3 à 4 heures, un mélange de 10 kilogrammes de béta-méthylanthraquinone et de 40 kilogrammes de soufre jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène sulfuré ait cessé. On laisse refroidir la fonte, on la réduit en poudre et on la débarrasse du soufre en excès en l'épuisant, au bouillon, avec une solution aqueuse de sulfure de sodium. Le résidu peut être ultérieurement purifié par une extraction avec de la pyridine, qui dissout la béta-méthylanthraquinone inattaquée.

Le colorant ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune foncé insoluble dans les acides et les alcalis dilués, presque insoluble dans l'acide acétique glacial et la pyridine et un peu plus soluble dans le nitrobenzène bouillant. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration violette. En traitant le colorant nouveau par des agents réducteurs, en solution alcaline, comme par exemple une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium, il donne une cuve brun orangé qui teint le coton en nuances brun orangé virant au jaune pur grand teint, par un lavage subséquent au contact de l'air.

INDIGO. — **Procédé pour obtenir des préparations d'indigo blanc, appropriées aux cuves et surtout aux cuves à fermentation.** [*Meister*] (*Add.* 5764 et 5708, 17 avril 1905-26 juin 1906, au B. F. 360668).

Rectification : au lieu d'hydrure de carbone, il faut lire hydrates de carbones, applicables au tolyl indigo blanc et aux dérivés halogénés de l'indigo blanc et de ses homologues.

Procédé pour obtenir des préparations de pâtes d'indigo fort concentrées. [*Meister*] (B. F. 361357, 12 avril 1905-15 juin 1906.)

Mélange de l'indigo en pâte avec du sirop, du glucose, de la mélasse, et on évapore ensuite, ce qui fait qu'en partant de 500 parties mélasse, 800 parties indigo, on arrive, après évaporation, à des pâtes renfermant 50-60 p. 100 d'indigo. Ces pâtes se conservent très bien.

Procédé de préparation d'un indigo immédiatement soluble [*M. Puaux*] (B. F. 364031, 10 mars-13 août 1906).

1 kilogramme d'indigo en poudre contenant 95 à 100 p. 100 d'indigotine est empâté avec 2 litres d'eau et 5 litres de soude caustique à 38° Baumé.

On chauffe, pendant une demi-heure à trois quarts d'heure, à 80° C., en remuant et l'on verse, après refroidissement, dans un mélange de 25 litres d'eau et de 2 litres d'acide sulfurique à 66° Baumé.

L'indigo précipité est turbiné et lavé pour le débarrasser de la matière saline et séché.

Le produit ainsi obtenu posséderait sur les autres indigos les avantages suivants :

1° Il est pratiquement soluble dans l'eau additionnée de petites quantités d'ammoniaque ou de carbonate de soude.

2° Il se réduit presque instantanément en indigo blanc.

Ainsi, dans une cuve de teinture pour coton monté au zinc et à la chaux, la réduction de cet indigo est instantanée, alors qu'avec les indigos habituellement employés, il faut 4 à 5 heures.

3° Si on le compare aux anciens produits contenant une teneur équivalente d'indigotine, l'intensité de la teinture, pour un même nombre de passages de même durée, est environ une demi-fois plus forte avec le nouvel indigo.

4° Le mode d'obtention de cet indigo permet de le préparer à un état de pureté absolu, en partant d'indigos naturels ou artificiels à bas titre.

Ces diverses qualités, non seulement facilitent beaucoup et améliorent les conditions de la teinture en indigo, mais permettent en outre d'obtenir, dans des conditions plus faciles qu'à l'ordinaire, des laques ou produits à base d'indigo, au moyen desquels on peut fixer celui-ci solidement par voie directe ou indirecte.

Procédé pour conserver les pâtes d'indigo fermentescibles. [*Badische*] (*Add.* 5914 du 29 janv.-27 juil. 1906, au B. F. 348292).

Pour obtenir une pâte se conservant bien et employable pour les cuves à fermentation, on mélange 1.600 kilogrammes tourteau indigo blanc à 50 p. 100, 450 kilogrammes son, 200 kilogrammes farine de froment, 200 kilogrammes chaux vive, le tout délayé dans 1.550 litres d'eau. La pâte obtenue est à 20 p. 100.

COLORANT SOUFRÉ. — **Procédé de production d'un colorant rouge, dérivé de l'acide salicylthioacétique et se teignant à la cuve, à la manière de l'indigo.** [*Ind. chim.*] (B. F. 362876, 3 janv.-11 juil. 1906).

G. Muller a obtenu, en petite quantité, un indigo soufré en chauffant le diméthyéther phénylthioacétyl carbonique. Les rendements sont bien meilleurs si l'on chauffe le salicylthioacétique seul, ou avec des agents oxydants :

Ex. 1 : Le salicylthioacétique : $C^6H^4 \begin{cases} S.CH^2-CO^2H \\ CO^2H. \end{cases}$

est chauffé, peu de temps, à 245-255° C.

La masse fondue, dissoute dans du carbonate de soude, est filtrée et ensuite chauffée à 80-90° avec insufflation d'air qui précipite le colorant.

Ex. 2 : 10 parties salicylthioacétique, 50 parties anhydride acétique sont chauffées à l'ébullition. Après 5 heures on chasse l'anhydride, dissout le résidu dans la soude étendue et oxyde à chaud, avec 10 parties d'une solution aqueuse de permanganate de potasse.

Pour séparer le colorant formé, on ajoute 5 parties hydrosulfite, pour former un leucosoluble; on filtre et précipite par un courant d'air.

Procédé de fabrication de solutions liquides concentrées ou de pâtes facilement liquéfiables de matières colorantes soufrées [*Meister*] (B. F. 361481, 17 mai 1905-17 juil. 1906).

Ex. 1 : 300 parties de gâteau de Noir Immé-

dial NN (contenant environ 30-50 p. 100 de colorant fort concentré et obtenus, par exemple, en dissolvant le Noir Immédiat NN dans une solution diluée de sulfure de soude, en précipitant par de l'air ou par des acides, etc., et en filtrant ensuite) sont traitées, de préférence à froid, ou aussi à chaud, par un mélange de 20, respectivement 35 parties, de sulfure de soude cristallisé et de 24, respectivement 40 parties, de sulfure de soude déshydraté, dont 100 parties représentent 190 p. 100 de Na^2S cristallisé.

Ex. 2 : 50 parties de gâteaux de thiogène catechou R (obtenu comme décrit dans l'exemple 1 et contenant environ 25 p. 100 de matière colorante fort concentrée) sont traitées par 10 ou même 20 parties d'une fusion de sulfure de soude cristallisé. La pâte obtenue est fort liquide. Si l'on ajoute, par exemple, 50 parties de sulfure de soude, on ne pourrait obtenir qu'une pâte épaisse devenant peu à peu solide.

Ex. 3 : 300 parties de gâteaux obtenus par la fusion du Noir de thiogène NA sont traitées par environ 120 parties de sulfure de soude fondu. La pâte obtenue est liquide.

Procédé pour la fabrication d'une matière colorante noire, d'une matière tannante ou seconde matière colorante noire et d'autres sous-produits utilisables avec de la houille ou du lignite *D. Lermann, B. B. D. Schwartz, P. Pikos* (B. F. 363244, 13 fév.-24 juil. 1906).

1° Un procédé pour la fabrication d'une matière colorante noire et d'une matière tannante ou d'une seconde matière colorante noire avec de la houille ou du lignite avec récupération simultanée de sous-produits, consistant en ce que la matière première broyée est traitée par des agents tels que des alcalis caustiques, des carbonates alcalins, des sulfates, etc., par lesquels les composants bitumineux sont dissous tandis que les composants organiques sont carbonisés à une température relativement basse, que le résidu insoluble séparé de la liqueur est soumis à la distillation sèche, refroidi, lavé et broyé pour former une matière colorante noire, tandis que la dissolution des composants extraits de charbon est additionnée d'agents, tels que par exemple l'acide chlorhydrique, qui précipitent les composants bitumineux dissous, dont le précipité est lavé et employé comme matière tannante, ou peut être transformé en matière colorante noire par la distillation sèche, le refroidissement et le broyage.

2° Le traitement de la matière tannante à l'acide azotique, en vue de l'augmentation de ses propriétés tannantes.

3° Le procédé de préparation de la matière tannante sous forme d'extrait, consistant en ce que le précipité bitumineux est dissous dans des alcalis et que la dissolution est neutralisée, cette opération faisant obtenir un précipité qui, mélangée à l'eau de lavage, traité par des alcalis et évaporé, peut être utilisé comme engrais artificiel.

TEINTURE ET IMPRESSION. APPRÊTS

FIBRES TEXTILES : SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé de production de solutions de cellulose applicables à la fabrication de fils artificiels ayant l'aspect de la soie et procédé de fabrication de ces fils** *E. W. Friedrich* (B. F. 364066, 12 mars-13 août 1906).

La cellulose est traitée par un hypochlorite, une lessive alcaline ou des acides. Les deux traitements peuvent être combinés. Après lavage, la cellulose modifiée est traitée par 10 fois son poids d'une solution saturée à froid de phosphate basique de cuivre contenant 18 p. 100 d'ammoniaque. La solution obtenue serait 5 fois plus stable que la solution habituelle et elle renfermerait jusqu'à 10 p. 100 de cellulose.

Procédé pour teindre des filés ou des tissus à base de cellulose acétylée (*Act. Gesel., Berlin*) (B. F. 362721, 26 janv.-6 juil. 1906).

On emploie, pour les bains de teinture, un mélange d'eau et d'un solvant : alcool, acétone. Dans l'eau ou dans l'alcool la cellulose acétylée ne se teint pas au contraire, une solution des deux permet d'avoir des teintes foncées :

1° On dissout 0,2 parties de fuchsine dans un mélange de 50 parties d'eau et de 50 parties d'acétone. On introduit, dans ce bain de teinture, environ 2 parties de filés de soie artificielle (cellulose acétylée) et l'on opère de la manière usuelle à la température ordinaire, pendant une durée de 1/2 à 1 heure. On lave soigneusement à l'eau tiède, on presse et on fait sécher à chaud, par exemple à une température de 80 à 100° C. On obtient ainsi une teinture foncée de fuchsine.

2° Dans un mélange chaud de 50 parties d'eau et de 50 parties d'alcool, on fait dissoudre 1 partie de jaune naphtol S. On introduit, dans cette solution, à une température de 70° C., 2 parties de filés de soie artificielle et on maintient cette température pendant 1 heure. On lave à l'eau, on presse et l'on sèche ; on obtient ainsi une teinture foncée de jaune naphtol S.

BLANCHIMENT. — **Machine à laver les laines en bobines** (*Soc. Ernoult*) (B. F. 5908, du 26 janv.-27 juil. 1906).

Le titre du Brevet principal, doit être interprété : Machine à blanchir la laine en bobines.

Appareil électrolyseur applicable au blanchiment et dégraissage des tissus et des fibres végétales et animales (*A. Dassonville*) (B. F. 363866, 3 mars-9 août 1906).

L'appareil électrolyseur est composé d'un assemblage de lames de charbon 1, reliées entre elles par une autre lame de charbon disposée à cheval, lesdites lames 1 étant placées verticalement et de chaque côté contre des appuis isolants 2, fixés eux-mêmes sur un plancher 3 également isolant et percé de trous, de telle façon que l'écartement entre chaque plaque de charbon en regard ait environ 10 centimètres.

Électriquement les lames de charbon peuvent recevoir le courant en étant disposées, suivant les cas, soit en quantité, soit en tension.

Le dispositif décrit ci-dessus est placé dans un bac 4, de façon à ce que le plancher 3 soit à environ 40 centimètres du fond du bac. Ce bac 4 contient du liquide chauffé à environ 40° et dans lequel les fibres seront immergées.

Les fibres à blanchir ou à dégraisser sont amenées automatiquement, par un tablier entraîneur 5, sur le rouleau mouilleur 6. Ce rouleau reçoit de l'eau à l'intérieur et au-dessus, provenant des caissons laveurs, et humecte une première fois la matière pour l'amollir et commencer à la débarrasser de ses impuretés qui tombent à travers le faux-fond 7 dans le bac 8; le rouleau mouilleur 6, en accomplissant sa rotation, entraîne les fibres et les conduit dans la chambre 9 servant d'entrée à l'électrolyseur.

Les fibres sont entraînées de cette chambre 9 dans les intervalles existant entre les plaques de charbon en regard 1, par la rotation de deux ou plusieurs moulinets 10, au moyen des palettes 11, qui les font pénétrer par des entrées en biseau 12.

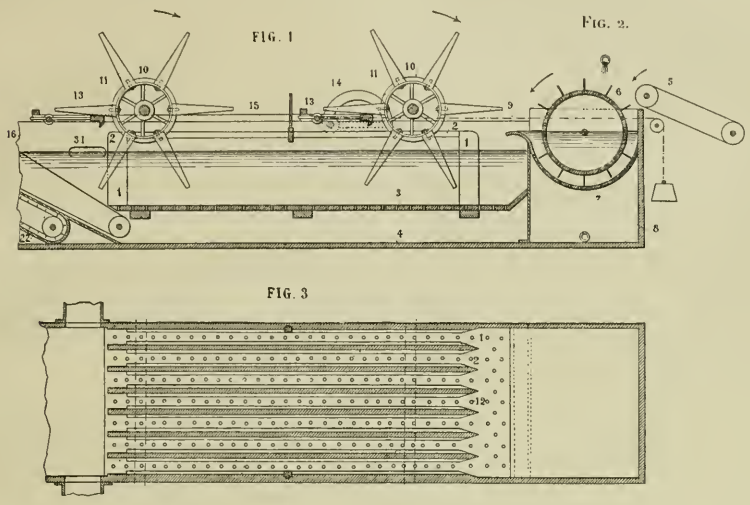
Pour éviter l'entraînement des matières par chacune des palettes 11 des moulinets 10, il a été prévu un dispositif de nettoyage comprenant des bras articulés 13, commandés par des cames 14 et montés sur un cadre 15 coulissant sur les côtés supérieurs du bac 4. Le mouvement de ces bras articulés est tel que le raclage se fait sur chacune des palettes 11.

Au sortir de l'électrolyseur, les fibres sont amenées dans la chambre 16 et sur le tablier 17, pour être conduites sous le rouleau essoreur 18, qui reçoit une nappe d'eau pompée dans le bac 8, par un tuyau 19; cette eau, nettoyant le tablier, retombe dans la chambre 16, dans laquelle sont ménagés des tuyaux de trop-plein.

La matière est essorée une seconde fois sous les rouleaux 20 et est projetée sur le tablier 21, qui l'entraîne vers le bas du premier caisson 22 pour un premier rinçage; après la remonte, la matière est reprise par les tabliers 23, 24 et 25 pour achever le rinçage.

Chacun des caissons 22 reçoit l'eau du caisson précédent, et c'est cette eau déjà chargée d'impuretés provenant des rinçages qui se rend dans le rouleau-mouilleur 6.

La matière, au sortir du tablier 25, est entraînée par la brosse 26 sur le tablier 27, l'amenant aux derniers rouleaux essoreurs 28 et 29, qui la projettent sur le tablier 30 menant au séchoir. Des brosses 26 pourraient également être placées entre les tabliers 21-23, 23-24 et 24-25.



Appareil électrolyseur pour le blanchiment des tissus et fibres végétales.
Fig. 1, coupe; fig. 2, coupe des caissons laveurs; fig. 3, plan.

PROCÉDÉS. — **Procédé de teinture au moyen de couleurs-sulfine** [*Bayer*] (B. F. 363028, 6 février-19 juillet 1906).

On teint en présence d'un acide organique réducteur : formique, lactique.

Ex. 1 : On dissout 1 kgr. 6 de noir Katiguène T. G. extra et 2 kgr. 4 de sulfure de sodium cristallisé dans de l'eau; on passe cette solution dans le bain de teinture (200 litres d'eau) et l'on y ajoute 4 kilogrammes de sel marin, une solution de 0 kgr. 6 de carbonate de soude calciné et 1 kgr. 2 d'acide lactique du commerce. On introduit 10 kilogrammes de mi-laine dans ce bain chauffé à 60° et l'on teint à cette température, une heure. L'opération de teinture terminée, on rince avec de l'eau et ensuite avec de l'acide acétique dilué. Pour teindre à la nuance, on peut remonter sur bain frais avec un colorant acide, comme par exemple un noir acide pour laine.

La teinture de la mi-soie se pratique le mieux à 90°.

IMPRESSION. — **Étoffe à mesurage, imprimée sur la ou les lisières** [*P. Sperling*] (B. F. 363481, 7 fév.-1er août 1906).

On imprime, sur un bord ou sur les deux, des traits indiquant les centimètres, les décimètres étant marqués par un trait plus grand.

BIBLIOGRAPHIE

Theorie und Praxis der Garnfarberei mit-en. Azo-Entnwickle. Von Dr. Franz. Erban, 1 vol. cartonné de 485 pages : 160 × 240 avec 68 figures dans le texte. Berlin verlag von Julius Springer, 1906.

La première partie de ce volume, de beaucoup la plus importante, elle comprend 408 pages, est divisée en 13 chapitres. Le premier (p. 1 à 11) concerne l'historique. Le second (p. 12 à 40) traite des opérations préliminaires des fibres textiles destinées à être teintes en azoïque. Dans le troisième (p. 49 à 95) est étudié le passage en naphtol, et dans le quatrième (p. 96 à 110), le séchage des fils après ce passage. Le chapitre suivant, le cinquième, comprend le passage en diazoïque, il va dé la page 110 à la page 153 : dans le chapitre VI (p. 153 à 210) est exposé l'emploi des diazoïques de paranitraniline, dans le septième (p. 211 à 238), l'emploi de la nitrosamine, dans le huitième (p. 239 à 296), l'emploi du rouge diazophor, et dans le neuvième (p. 299 à 320), l'obtention de diazo-nitraniline, avec divers diazo et aminodérivés : rouge diazo, rouge thiamine, nitrazol.

Le chapitre X (p. 320 à 339) est consacré un lavage à la main et à la machine, au savonnage, chlorage à l'apprêt et au séchage des fils teints en azoïques. Dans le chapitre XI (p. 339 à 355), l'auteur donne une série de prix de revient détaillés des teintures en azoïques. Dans le douzième (p. 356 à 390) sont décrits les procédés pour obtenir diverses nuances avec les couleurs azoïques sur fibres et dans le treizième et dernier chapitre (p. 391 à 408), on trouve l'application des azoïques aux diverses façons des fibres.

La deuxième partie (p. 441 à 419) offrira peut-être un jour un intérêt aussi grand que la première, actuellement il semble que ces calculs et formules mathématiques relatifs aux solutions et aux quantités de liquide retenues par les fibres textiles ne soient pas susceptibles d'application.

En résumé, ouvrage très bien fait, par un praticien très au courant de la question traitée.

Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes. Fascicule 29. *Société chimique de Paris*, par M. Jules Garçon.

Lentement, trop lentement au gré des intéressés, apparaissent les volumes de cette grandiose entreprise. Celui qui vient de nous parvenir est consacré à la Société chimique de Paris, dont le bulletin a commencé en 1858. Il est fait avec la même conscience et le même soin que les précédents volumes.

Le directeur de l'Encyclopédie, M. Jules Garçon nous fait espérer l'apparition prochaine des fascicules relatifs aux sociétés françaises (fin), allemandes, aux brevets français, etc. Vivons sur cette promesse, dont nous souhaitons la prompte réalisation.

Die Bleicherei baumwollener Gewebe. II *Die bretbleiche baumwollemer Gewebe* Von Dr Friedrih. Carl Theis, 1 vol. de 248 pages : 180 × 255, avec 122 figures dans le texte. Berlin, Verlag, von M. Krayn.

Nous avons rendu compte de la première partie de cet intéressant travail (*R. G. M. C.*, n° 111, 1er mars 1906).

Le chapitre 1er (p. 9 à 51) est consacré à la description des jiggers et des divers blanchiments à la continue. Dans le chapitre II on trouve le blanchiment à la continue, en chaudières closes, et dans le III les appareils à haute pression pour le blanchiment en pièces. Les machines à laver sont décrites dans le chapitre IV.

Dans la deuxième partie du volume l'auteur s'occupe de la partie chimique du blanchiment.

Cet ouvrage, très complet et très documenté, sera utile à consulter.

CORRESPONDANCE

Cher Monsieur Lefèvre,

Je lis, dans le numéro de la *Revue des Matières colorantes* du 1er septembre, un article très intéressant de M. Massot sur la soie artificielle et la soie naturelle, où il est dit « page 266, colonne 1 » que « l'on peut obtenir avec les solutions chaudes de sulfocyanates des solutions saturées de cellulose, de consistance sirupeuse et ressemblant au collodion ».

Je crois avoir été le premier à signaler cette propriété des sulfocyanures dans mon pli cacheté du 28 mai 1895, ouvert en mai 1905 et publié dans le *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, de juillet-août 1905. Bien que cette application soit de faible importance, vous voudrez bien me permettre d'en revendiquer la priorité.

Veuillez croire, etc.

André Dubosc, *ingénieur chimiste.*

REVUE COMMERCIALE

L'IMPORTATION DE L'INDIGO PAR AMSTERDAM

La fermeture du marché japonais, conséquence de la guerre, a produit une baisse considérable de la valeur de cet article, auquel l'indigo artificiel fait, d'ailleurs, une concurrence de plus en plus désastreuse.

La culture de l'indigo diminue par suite beaucoup. Le rendement n'a été que de 1.131 caisses en 1904, contre 7.854 en 1902, et il n'a été exporté de Java que 150.000 kilogrammes en 1904, contre 500.000 environ en 1903.

En 1904, il n'en a été importé que 1.842 caisses à Amsterdam, dont 900 kilogrammes ont été expédiés en France.

* * *

PROPOSITIONS DE TARIFS SOUMISES A L'HOMOLOGATION DU MINISTRE DES TRAVAUX PUBLICS

Du 16 au 22 juillet 1906.

Est. — Admettre *l'acide tartrique en caisses* au bénéfice du barème C par envois d'au moins 50 kilog. — Inscrire le *sulfure de sodium* en fûts (4e catégorie) dans le tarif P. V. 18 avec indication des barèmes C par 50 kilog. et E par 5.000 kilog.

Du 30 juillet au 5 août.

P.-L.-M. — Inscrire dans le tarif spécial P. V. n° 18, l'emballage en *fûts* pour le transport de l'*eau oxygénée*, avec application des barèmes prévus pour ce produit en bonbonnes ou en touries.

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — E. Arrault et Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année | N° 119. — Tome X | 1er Novembre 1906

NOTE SUR LE DOSAGE DE LA CHARGE DES SOIES

Par Jules PERSOZ, Directeur du Conditionnement de la Chambre de commerce de Paris.

Dans ces dernières années, la question du dosage de la charge des soies a fait l'objet d'un grand nombre de notes et publications tant en France qu'à l'étranger. C'est un sujet complexe, difficile et ayant donné lieu à de longues controverses, en raison surtout des intérêts importants en jeu.

Des méthodes variées ont été suivies pour ce dosage, soit dans les usines, soit dans les laboratoires de chimie, chaque opérateur ayant adopté celle qu'il considérait comme la plus exacte ou la plus simple.

Nous avons cru utile de passer rapidement en revue ces divers procédés, nous réservant de traiter avec détails ceux qui, basés sur des essais chimiques, nous semblent les plus avantageux au point de vue pratique.

Mais, d'abord, qu'appelle-t-on charge d'une soie, la fibre pouvant être livrée au tisseur sous trois états différents, teinte en *cuit*, teinte en *souple*, ou même teinte en *écru*, comme cela arrive quelquefois ?

Les procédés anciens, encore très en usage, de teinture en noir, par l'emploi des sels de fer et des astringents, augmentant forcément d'une façon importante le poids en même temps que le volume de la soie, une tolérance s'établit dès l'origine dans l'évaluation de cette charge, tolérance que justifiait dans une certaine mesure l'usage fréquent des souples et mieux encore celui des écrus.

On convint donc pour les noirs de ne considérer comme charge que l'excédent du poids de la matière teinte sur le poids de l'écru, sans tenir compte des 7 à 8 p. 100 dont la fibre a diminué par la mise en souple, ni même des 20 à 25 p. 100 qu'elle a perdus par une cuite complète au savon et que les matières tinctoriales ont pu lui faire d'abord regagner.

De là les désignations qui se sont introduites dans la pratique industrielle de *noirs chargés*, de *noirs poids pour poids* et de *noirs légers*, suivant que par la teinture la soie a dépassé le poids de l'écru, l'a repris exactement, ou enfin est demeurée encore d'un poids inférieur.

Jusqu'à une époque relativement récente, les habitudes étaient autres en ce qui concerne les soies blanches ou de couleur, et on considérait comme charge tout ce qui venait augmenter le poids de la fibre cuite. Il nous semble que cette interprétation était la seule exacte et qu'il eût fallu l'étendre aux soies de toute nature, aussi bien aux noirs qu'aux soies de couleur, et quel que fût leur état, tandis que le système opposé a prévalu.

Evaluer la charge d'après l'augmentation du poids de l'écru, c'est opérer contrairement à tout esprit scientifique, car c'est calculer sur des bases qui échappent. Non seulement les soies contiennent naturellement des proportions très différentes de grès, suivant leur origine, mais encore elles peuvent recevoir pendant l'opération du moulinage des additions plus ou moins importantes de savon, d'huile, de colle de poisson et autres matières, et il nous paraît inadmissible qu'on laisse dépendre un résultat d'analyse prétendu sérieux des pratiques plus ou moins justifiables d'un moulinier.

Enfin l'analyste ignore absolument la provenance même de la soie et n'a aucune donnée pour l'éclairer, tandis qu'il peut déterminer exactement la quantité de *fibroïne*, ou matière soyeuse décreusée, que renferme l'échantillon à éprouver.

Lors du Congrès international réuni à Turin, en septembre 1905, pour étudier les moyens de contrôle à appliquer aux tissus de soie pure, M. Sieber, de Zurich, a fait ressortir très justement combien il était anormal d'apprécier d'après le poids des écrus les charges pouvant être données à des soies d'origines différentes.

Il prenait pour exemple une soie de Japon perdant 16 p. 100 seulement au décreusage et une soie de Syrie perdant 29.

Elles contiennent, d'après ce qui précède :

Séricine	16	29
Fibroïne	84	71
	100	100

En chargeant chacune de ces soies à un même taux, 50 p. 100 par exemple, on obtient des produits qu'on ne saurait identifier.

Ils sont ainsi constitués :

	Soie du Japon		Soie de Syrie	
Séricine	16	66	29	79
Charge	50		50	
Fibroïne	84		71	
	150		150	

d'où l'on peut déduire que, dans la soie du Japon, 100 parties de fibroïne se trouvent associées à 78,5 de matières étrangères et dans la soie de Syrie à 111,2 ; en sorte que la seconde de ces soies doit être bien plus fatiguée que la première par la charge. Actuellement, fabricants et teinturiers ne paraissent tenir aucun compte de ces différences et il en sera probablement ainsi pendant longtemps encore.

Essais préliminaires. — Avant d'entreprendre des opérations de dosage, il est prudent de s'assurer que les soies présentées renferment en effet une charge et de déterminer, au moins approximativement, quelle en est la nature : si elle est constituée de matières solubles ou insolubles.

A une certaine époque, on a employé en quantités importantes, parmi les premières, certains sulfates et surtout des sucres (saccharose et glucose). Bien que ces substances soient moins fréquemment utilisées aujourd'hui, on est sujet à les rencontrer encore au cours des analyses. Un simple traitement à l'eau chaude permet de les rechercher.

Pour reconnaître rapidement si un tissu est chargé de produits stannifères, il est d'usage courant d'en introduire un petit morceau dans une flamme. Lorsqu'en brûlant, la soie éprouve une sorte de fusion et se rassemble sur elle-même en globules, il y a présomption qu'elle est peu ou point chargée de produits minéraux. Quand, au contraire, elle conserve dans la flamme sa forme primitive, laissant comme résidu un squelette rigide, on peut être certain que la fibre est chargée de matières minérales.

Un moyen simple que nous avons indiqué pour la recherche de l'étain consiste à introduire dans un tube d'essai un petit morceau du tissu de soie et à l'y dissoudre à l'aide d'acide chlorhydrique très concentré, en chauffant s'il est nécessaire. On étend d'eau le liquide, on le filtre pour l'éclaircir ; enfin on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. La formation d'un précipité jaune clair, dont on devrait d'ailleurs contrôler les caractères, indiquerait la présence de l'étain.

Pour mettre en évidence les composés stannifères dans les tissus de soie blanche qu'ils ont journellement à mettre en noir ou en couleurs, les teinturiers-dégraisseurs ont depuis longtemps l'habitude de plonger un petit morceau de ces étoffes dans un bain de campêche. S'il y a de l'étain, une teinture se produit avec une nuance particulière ; cette nuance est différente quand le composé d'étain est mélangé d'alumine.

On a préconisé aussi l'emploi de l'alizarine, pour la recherche de l'oxyde d'étain et de l'alumine sur les pièces de pongees venant de l'Extrême-Orient, mais le procédé précédent est plus pratique.

C'est vers 1892 que fut introduit l'usage de la charge au phosphate et au silicate d'étain. Elle s'applique par des passages alternatifs en bichlorure d'étain et en phosphate de soude, une immersion en silicate de soude succédant au dernier bain d'étain (1). Cette charge, plus avantageuse au point de vue du rendement et de la facilité des opérations que celle à l'étain seul et au tannin, présente cependant un sérieux inconvénient, en ce qu'elle prédispose la soie à perdre une grande partie de sa résistance, soit avec le temps, soit par l'exposition à la lumière.

Différentes hypothèses ont été émises sur ces altérations, sans qu'il ait été possible d'en préciser les causes ; mais un résultat pratique intéressant a été obtenu par M. O. Meister, dans les recherches qu'il a entreprises pour protéger la soie ainsi chargée contre les influences extérieures.

Ayant essayé l'emploi des matières tannantes, des substances protéiques, des corps hygroscopiques, enfin des composés pouvant empêcher l'oxydation, ce chimiste a reconnu les effets particulièrement favorables produits par les sulfocyanures.

Avec une préparation à base d'acide borique, de glycérine et de sulfocyanure d'ammonium et une addition de tannin, il a réussi à conserver plusieurs semaines, en plein soleil, une trame de soie chargée à 100 p. 100, sans la moindre altération ; tandis qu'un échantillon témoin non préparé montrait, après quelques jours, déjà une diminution sensible de solidité et d'élasticité (2). Le procédé Meister est appliqué industriellement depuis 1902.

En tout cas, il est reconnu que c'est surtout le sel stanneux, rencontré souvent comme impureté dans le bichlorure d'étain, ou les précipités qui en dérivent, qui brûlent les soies chargées. Pour en constater la présence, le professeur Gianoli, directeur du laboratoire d'études de la Condition de Milan, recommande de plonger la soie dans du bichlorure de mercure. Ce composé est réduit par le sel stanneux à l'état de calomel qui reste fixé sur la fibre. Si celle-ci est blanche, on peut le mettre facilement en évidence.

Des divers moyens de doser la charge.

Selon les circonstances, différents moyens se

(1) Aujourd'hui on a souvent recours à une charge plus complexe, au phosphosilicate d'étain et d'alumine.

(2) *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, année 1906, p. 132 ; R. G. M. C. 1906, p. 313.

présentent aux intéressés pour établir la charge des soies :

1° Celui qui s'offre tout naturellement au fabricant consiste à comparer le poids de la soie écrue qu'il a remise au teinturier avec celui de la marchandise teinte qu'il en reçoit, à supposer que tout se passe normalement ;

2° Un autre moyen est basé sur l'emploi du titrage. Il est évident que si l'on connaît les titres respectifs d'un fil de soie en écru, t, et après sa teinture, T, on peut en conclure la proportion pour cent de charge. Elle serait fournie par l'expression :

$$C = 100 \frac{T-t}{t}$$

Lorsqu'on ne possède pas, ce qui arrive d'ordinaire, le premier de ces éléments, on peut chercher à le déterminer par l'observation, en recourant à l'artifice proposé par un ingénieur américain, M. Serrell (1).

Il repose sur cette donnée, depuis longtemps établie par la pratique, qu'un fil de cocon écru de la soie du mûrier possède en moyenne un titre très voisin de 2,25, qu'on parle de l'ancien titre en deniers ou du nouveau titre international presque identique au précédent.

Si donc on connaissait le nombre de fils de cocons qui ont servi à obtenir une grège, une trame, un organsin, etc., on serait à même d'en déduire le titre du fil composé écru. Or il est possible de trouver ce nombre de fils élémentaires, quand la soie a été décreusée.

En effet, par la cuite au savon, tous les fils de cocons se dissocient, en se dépouillant de leur grès, en même temps que chacun d'eux se sépare en deux brins distincts.

Il suffit donc de compter l'ensemble de ces brins ; la moitié du nombre trouvé représentera celui des fils de cocons. Le résultat multiplié par 2,25 fournira approximativement le titre de la soie écrue.

L'application de cette méthode comporte diverses variantes.

Un premier système consiste à compter les brins au microscope, dans des préparations prélevées sur diverses parties du fil à examiner, puis à prendre la moyenne des résultats.

Suivant un autre système, on coupe un bout de quelques centimètres du fil décreusé et, à l'aide d'un pain à cacheter, on le fixe soit sur une lame de verre, soit sur une carte. Armé d'une aiguille et d'une loupe, l'opérateur séparera, en les comptant, tous les brins soyeux de la partie flottante.

Ces moyens, très minutieux il est vrai, permettent d'évaluer, d'une façon approximative, le titre des fils de soie qui sont entrés dans la composition d'un tissu, même sur de fort petits échantillons et dans des circonstances où il serait difficile d'obtenir autrement aucune donnée.

Enfin, lorsque les fils ont une longueur suffisante, il est beaucoup plus commode de se servir pour leur dissociation de l'instrument dit *compteur d'apprêts*, construit pour déterminer la torsion des fils. Cette méthode a surtout été préconisée par M. Testenoire pour le dosage de la charge des soies en écheveaux.

3° Dans ces dernières années, M. Riche a procédé à l'Ecole de Pharmacie de Paris à quelques expériences, à l'effet de constater si la présence des charges minérales ne pourrait pas être reconnue par les rayons X dans les soies, aussi bien que dans la poudre de riz, le safran, etc.

Les faits ont confirmé cette prévision. Il ressort en effet des premiers résultats obtenus que les soies sur lesquelles on a fixé des matières minérales en quantité un peu importante deviennent impénétrables aux dits rayons, tandis qu'elles s'en laissent bien traverser lorsqu'elles ne contiennent point de charge ou seulement des charges organiques.

Cette observation, sans être suffisante pour permettre de procéder à des dosages, peut devenir le point de départ d'une méthode très commode pour l'examen rapide des pièces de tissus de soie blanche ou de couleurs.

4° Une méthode qui se présente naturellement à l'esprit pour doser la charge consiste à dépouiller la soie de toutes les matières étrangères qui s'y trouvent associées.

C'est vers ce but qu'ont porté de nombreux efforts, mais cette méthode générale comportait beaucoup de variantes, qui ont constitué pour ainsi dire autant de procédés différents.

Nous en décrirons quelques-uns en détail, mais auparavant il nous semble préférable d'en finir avec une autre méthode toute spéciale assez en vogue, il y a quelques années, et qui semble déjà délaissée aujourd'hui.

5° Nous faisons allusion au dosage de la charge par la détermination de l'azote que contient la fibre, celle-ci ayant été débarrassée à l'avance de toutes les matières azotées autres que la fibroïne, séricine, gélatine, bleu de Prusse, etc. Le principe en avait été indiqué par Sainte-Claire Deville, puis mis en pratique par Marius Moyret (1880) et J. Persoz (1887).

Quelque dix ans plus tard, il était repris par MM. Steiger et Grünberg, qui en ont fait l'objet d'une étude importante (1).

Ces chimistes se sont attachés d'abord à doser bien exactement la quantité normale d'azote que contient la fibroïne suivant le procédé de Kjehldahl modifié. A cet effet, ils introduisaient de 0 gr. 5 à 0 gr. 8 de fibroïne pure (de teneur en eau connue) dans un ballon d'environ 200 centimètres cubes, ajoutaient 30 à 40 centimètres cubes d'acide sulfurique

(1) *Encyclopédie des Aide-Mémoire Léauté* : Essai des matières textiles, par Persoz.

(1) *Qualitativer und quantitativer Nachweis der Seidenchargen*. Zürich, 1897.

concentré et un peu de sulfate de cuivre desséché, puis chauffaient de 4 à 6 heures.

On mettait fin à l'opération quand le liquide était devenu vert, puis on ajoutait un peu de permanganate de potasse cristallisé, jusqu'à forte coloration verte.

Après refroidissement, le liquide était étendu d'eau avec précaution, mis de nouveau à refroidir et versé dans un alambic en cuivre, avec l'eau ayant servi à rincer, puis sursaturé avec une lessive de soude concentrée. Par distillation on faisait ensuite passer l'ammoniaque dans une liqueur acide titrée.

Les auteurs ont trouvé comme moyenne d'un grand nombre d'essais une teneur en azote de 18,33, d'où il résulte qu'une partie d'azote représenterait 5.455 parties de fibroïne. Ils font remarquer que dans la littérature chimique cette teneur varie de 17,3 p. 100 à 18,4 p. 100. Dans une note parue antérieurement (*Moniteur scientifique*, 1887, p. 597), nous avions proposé le chiffre de 18. Il s'appliquait à la fibroïne non desséchée à 110°, mais dans des conditions d'humidité normales.

MM. Steiger et Grünberg, ainsi que nous le disions plus haut, traitent la soie à analyser par des bains acides et alcalins destinés à la dépouiller des matières azotées qu'elle pourrait contenir. Dans le cas des soies de couleur, ils introduisent l'échantillon pesant 1 à 2 grammes pendant 2 heures dans un bain de savon bouillant (25 à 30 grammes par litre). On enlève ainsi les matières colorantes et la séricine (si l'on a affaire à des souples ou à des écrus). Ils ont recours ensuite à une solution bouillante de soude à 1° et demi B., en ayant soin de remplacer l'eau évaporée, afin que le bain conserve la même concentration. Ainsi se trouvent, d'après eux, détruits les sels ammoniacaux que pourrait renfermer la charge.

Dans le cas des noirs, les auteurs recommandent l'emploi d'un bain d'acide chlorhydrique à 5 p. 100 chauffé à 60°. Ce bain peut être renouvelé jusqu'à 5 fois s'il est nécessaire pour enlever les colorants. Pour terminer, l'échantillon est encore bouilli fortement pendant une demi-heure dans une solution de soude à 1° et demi B. Enfin pendant une heure l'échantillon est soumis, s'il s'agit de souple ou de soie écrue, à l'action d'un bain de savon bouillant (25 à 30 grammes par litre).

M. Gnehm, professeur au Polytechnicum de Zurich, a fait voir (1) en quoi ces traitements acides laissaient à désirer : ils amènent la destruction d'une partie de la fibroïne. En collaboration avec M. Blumer, il a indiqué pour les soies noires des moyens ne présentant pas les mêmes inconvénients.

La soie est chauffée avec une solution d'acide chlorhydrique à 1 p. 100 seulement à 60° C. et le bain renouvelé le nombre de fois nécessaire.

(1) *Revue générale des matières colorantes*, 1898.

Elle est traitée ensuite pendant une heure par une solution de carbonate de soude à 2 p. 100, à 80° C., et le bain renouvelé jusqu'à ce qu'une portion de la solution additionnée d'un excès de chlorure ferrique ne donne plus la réaction du bleu de Prusse. Ordinairement, il faut répéter l'opération deux fois.

Pour terminer, on fait cuire la soie pendant 1 heure et demie dans un bain de savon bouillant à 25 grammes par litre.

L'échantillon étant bien lavé et séché, on y dose l'azote par la méthode de Kjehldahl.

Un inconvénient de ce mode d'analyse consiste, selon M. Gnehm, en ce que de légères différences dans la teneur en azote, qui sont encore au-dessous de la limite des erreurs expérimentales, produisent des différences très considérables dans la quantité de charge calculée.

Un autre inconvénient d'un ordre tout différent est la difficulté que présente l'application du procédé, quand on a à expertiser à la fois un grand nombre d'échantillons.

6° Il semble donc qu'on ait abandonné le système d'évaluation de la charge par le dosage d'azote, pour revenir à celui qui consiste à dépouiller la soie de toutes les matières étrangères.

La mode est aujourd'hui à l'emploi de l'acide fluorhydrique. Au dire de bien des opérateurs, cet agent aurait la faculté de dissoudre facilement et d'une manière complète la charge minérale des soies (alumine, oxydes de fer et d'étain, silicates et phosphates), en sorte que celles-ci pourraient être amenées à l'état de fibre sensiblement pure par des traitements bien simples.

Le fait a même paru considéré comme acquis au Congrès international de Turin, cité plus haut.

MM. Müller, Zell, Riss, Gnehm ont été des premiers à s'occuper de cette méthode (1).

M. Zell opère comme suit sur 1 à 2 grammes de soie :

1° Immersion de 5 minutes dans de l'eau à 80°-100° ;

2° Traitement de 15 à 20 minutes à 50°-60° dans de l'acide fluorhydrique à 1,5 p. 100 contenu dans un vase de cuivre. On tord l'échantillon, ou on l'exprime entre des doubles de papiers à filtrer aussi bien que possible, avant de continuer les opérations ;

3° Traitement de 15 minutes à 50°-60° avec de l'acide chlorhydrique à 5 p. 100 et lavage à l'eau chaude ;

4° Bain bouillant de savon à 2,5 ou 3 p. 100, afin d'enlever le grès de la soie souple ou écrue ;

5° Traitement de 15 minutes à chaud avec une solution de sel de soude à 1° B., puis rinçage à l'eau distillée bouillante.

(1) *Revue générale des matières colorantes*, 1903, pp. 171, 247, 248, 276.

On sèche et pèse l'échantillon qui ne renferme plus que de la fibroïne pure.

La teneur en cendres de dix essais a été de 0 gr. 3 à 0 gr. 4, provenant de sels qu'aucun traitement n'arrive à éliminer.

Si, au sortir du bain d'acide fluorhydrique, on passait directement la soie dans l'eau, une partie des matières minérales en dissolution se déposerait à nouveau sur la fibre. Le traitement à l'acide chlorhydrique prévient cette cause d'erreur.

On a fait remarquer que le procédé de l'auteur ne s'appliquait pas, pour le moment du moins, aux soies dont la charge renferme du tannin, la combinaison formée par ce dernier avec la fibroïne n'étant pas attaquée par l'acide fluorhydrique, en sorte qu'il faut recourir dans ce cas à un dosage de l'azote. On verra plus loin comment cet obstacle peut être facilement surmonté.

M. Riss fait ressortir également les avantages de l'emploi de l'acide fluorhydrique : une simple pesée donne la charge réelle de la soie. Dans de nombreux essais, la soie dépouillée de sa charge n'a pas laissé plus de 0,3 p. 100 de cendre.

De son côté, M. Gnehm préconise l'emploi de l'acide fluosilicique. Il a reconnu que cet acide, étendu d'eau et agissant à la température ordinaire, possède la propriété de dissoudre les éléments minéraux du phosphosilicate d'étain, sans attaquer la fibre. Le procédé de dosage est le suivant :

On prend environ 2 grammes de la soie, dont on a au préalable déterminé l'humidité, on les met dans une capsule de platine avec 100 centimètres cubes d'une solution aqueuse d'acide fluosilicique à 5 p. 100 et laisse au contact à la température ordinaire pendant une heure en remuant fréquemment. On décante la solution et on verse sur la soie 100 centimètres cubes d'acide de même force, qu'on laisse au contact une heure, dans les mêmes conditions que précédemment.

L'acide est enfin décanté, la soie lavée sept fois avec environ 150 centimètres cubes d'eau distillée, en un quart d'heure à une demi-heure, et séchée à l'étuve à 95°-105°, jusqu'à poids constant.

La différence entre le poids de la soie sèche et ce dernier poids donne celui de la charge de la soie (1).

Dans une note ultérieure, M. Gnehm a communiqué, avec M. Weber, une série d'expériences comparatives relativement à l'action des acides fluorhydrique et fluosilicique sur les soies chargées (2). Il semble que dans certains de ces essais les auteurs ont bien obtenu la charge annoncée par le teinturier.

Enfin, dans un travail plus récent (3), M. Gnehm a exposé que les deux acides se comportent fort différemment, surtout vis-à-vis de la soie chargée pour noir, que l'acide fluosilicique dépouille de sa charge beaucoup plus difficilement que l'acide fluorhydrique. Il a formulé les conclusions suivantes :

1° L'acide hydrofluosilicique ne retire que de 20 à 65 p. 100 de la charge, suivant les conditions d'expériences, et jamais la totalité;

2° Des modifications, en apparence peu importantes, dans l'ordre des opérations, comme un séchage de la soie avant un nouveau traitement à l'acide, ont une action très grande sur les résultats ;

3° La charge ordinaire (silico-phosphate d'étain) semble se comporter autrement que la charge renfermant de l'alumine.

Dans les essais que nous avons entrepris un peu tardivement, pour appliquer le traitement à l'acide fluorhydrique, nous n'avons pas aussi bien réussi que nous aurions pu l'espérer d'après les résultats excellents obtenus par les premiers expérimentateurs. Il en a été sans doute ici de même qu'avec certains médicaments nouveaux, dont il faut savoir profiter tandis qu'ils guérissent.

Il nous est bien arrivé, nous nous plaisons à le reconnaître, d'enlever par ce réactif la presque totalité et même la totalité de la charge minérale d'une soie, mais exceptionnellement, en forçant parfois les doses au détriment de la fibre. Dans la grande majorité des cas, la charge restait encore en proportion importante.

Nous sommes portés à attribuer les succès des premiers opérateurs à ce qu'ils effectuaient les dosages sur des soies, sans doute blanches ou de couleur, ayant reçu des charges toutes récentes par les méthodes nouvelles, tandis que nos essais ont porté sur des tissus de fabrication quelconque et datant souvent de plusieurs années.

Or, il est très admissible que certaines charges minérales soient plus attaquables que d'autres, comme il en est aussi qui éprouvent à la longue des modifications les rendant réfractaires à l'action du réactif.

De l'ensemble de nos résultats, nous avons été conduit à conclure que le procédé d'analyse indiqué n'offrait pas un caractère suffisamment général, ni les garanties d'efficacité désirables.

7° Le chimiste d'une importante teinturerie lyonnaise, M. Martinon, a décrit, vers 1889, les procédés dont il se servait pour le dosage de la charge des soies noires.

Nous avons pensé qu'ils avaient beaucoup de bon, aussi les avons-nous adoptés depuis lors, en les modifiant un peu et les complétant par quelques additions restées jusqu'à présent inédites et, à notre avis, importantes.

Plus tard, il nous a semblé aussi que, tout en continuant à s'en servir utilement, on devait profiter des avantages que procure dans bien des cas l'emploi de l'acide fluorhydrique.

(1) *Ibidem*, 1903, p. 248.
(2) *Ibidem*, 1904, p. 276.
(3) *Ibidem*, 1904, p. 346.

D'une manière générale, M. Martinon avait recours à une série de traitements à froid par des bains alternatifs d'acide chlorhydrique (1 vol. d'acide et 3 vol. d'eau) et de soude caustique (à 4° B. environ), agissant chaque fois pendant 1 heure. L'échantillon ne cédant plus rien aux réactifs était incinéré en tout ou en partie; la cendre, majorée d'un tant pour cent d'humidité, entrait dans le calcul de la charge.

On arrivait rarement à obtenir une cendre non ferrugineuse; d'autre part, l'échantillon conservait toujours une nuance marron ou tout au moins havane, suivant la nature des astringents employés, inconvénients que l'on rencontre encore avec l'emploi de l'acide fluorhydrique.

Les additions que nous avions faites consistaient principalement à introduire dans les bains de soude caustique quelque peu d'un sulfure alcalin (sulfure de sodium ou d'ammonium), à faire cuire la soie dans du savon au cours du démontage, enfin, point capital, à détruire, au moyen de l'eau oxygénée, les astringents restés finalement sur la soie.

Voici le procédé que nous avons suivi pendant une quinzaine d'années :

Dosage de la charge des soies noires.

Ainsi que nous l'avons déjà expliqué, la méthode consiste à dépouiller l'échantillon d'essai d'environ 4 à 5 grammes, non seulement de tout le grès qu'il a conservé, lorsque la teinture a eu lieu sur écru ou sur souple, mais de la totalité des matières tinctoriales organiques (cachou, extrait de châtaignier, campêche, bois jaune, etc.), et autant que possible des substances métalliques (bleu de Prusse, oxyde de fer, acide stannique, phosphates et silicates d'alumine et d'étain, etc.), qu'il peut contenir; à laisser revenir l'échantillon, une fois démonté, à son degré de dessiccation normal, pour le peser : enfin, à l'incinérer en tout ou en partie, pour doser la portion minérale qui a résisté aux traitements par voie humide. Il y a donc dans cette analyse deux phases distinctes : le démontage et l'incinération, si toutefois cette dernière est reconnue nécessaire.

En ce qui concerne la prise de l'échantillon, nous sommes d'avis qu'il faut le peser après un certain temps de séjour dans un local habité sec, mais non après dessiccation dans une étuve, comme le font souvent les opérateurs.

Nous avons constaté, en effet, que les tissus de soie noire chargés contenaient souvent, dans des conditions atmosphériques normales, 15 et 16 p. 100 d'humidité, au lieu de 10 que renferme la soie écrue. Or, l'humidité en excès, attribuable à la charge, doit être considérée comme faisant partie de cette charge. On aurait donc tort de la supprimer dans la pesée initiale.

Comme, la plupart du temps, les noirs ont été terminés par un bain dit d'*adoucissage* ou bain huileux, il est bon de commencer par manœuvrer l'échantillon pendant quelques instants dans un bain d'eau chaude additionnée d'ammoniaque. Ce bain enlève à la soie au moins une bonne partie de la matière grasse qui l'imprègne et prédispose la fibre à se bien immerger dans les bains ultérieurs.

Durant la première partie du traitement, on soumet, ainsi que nous l'avons dit, l'échantillon à l'action alternative de bains acides et de bains alcalins, à froid. Nous nous servons pour cela avec avantage de flacons à large ouverture, bouchés à l'émeri, d'une contenance d'environ 250 centimètres cubes, à l'aide desquels on peut traiter un grand nombre d'échantillons à la fois.

A l'avance, on a préparé les deux réactifs, l'un en diluant, dans 3 volumes d'eau, 1 volume d'acide chlorhydrique du commerce, l'autre en amenant à 4° ou 4° et demi Baumé une lessive de soude caustique. Ces agents employés à froid n'attaquent nullement la fibroïne, comme ils le feraient sous l'influence de la chaleur, ainsi que nous avons pu nous en assurer sur des échantillons de soie décreusée parfaitement purifiés.

La soie est d'abord introduite dans un flacon avec une quantité suffisante de la solution acide. Bientôt on voit le liquide se charger abondamment de campêche et de sels de fer, en prenant une teinte grenat plus ou moins vive.

Au bout d'une demi-heure (1), l'échantillon est retiré, rincé à l'eau et exprimé, pour être introduit dans un autre flacon avec un volume convenable de la solution alcaline.

Cette fois, ce sont surtout le campêche, le bois jaune, le cachou et les autres astringents qui entrent en dissolution, n'étant plus retenus par une quantité suffisante de mordants métalliques (2).

D'un autre côté, le bleu de Prusse, qui forme si fréquemment aujourd'hui la base des noirs, est détruit par la soude caustique, ne laissant plus sur la fibre que de l'oxyde de fer soluble dans les acides.

Nous trouvons très avantageux d'ajouter à la solution caustique, ainsi qu'il a été dit plus haut, quelque peu d'un sulfure alcalin, afin de réveiller les propriétés actives de l'oxyde de fer resté sur la fibre. Une fois sulfuré, il se dissout facilement dans le bain acide suivant.

En outre, une portion plus ou moins importante de l'acide stannique et autres composés stannifères peut aussi se sulfurer et se dissoudre directement dans la lessive alcaline.

Après une demi-heure de contact avec la soude, on retire l'échantillon pour le rincer et le soumettre à l'action d'une nouvelle portion de la solution acide.

(1) Il nous a paru préférable de réduire de moitié la durée des immersions indiquée par M. Martinon, quitte à multiplier celles-ci.

(2) Ces caractères se rapportent aux noirs les plus répandus. Exceptionnellement nous avons eu à analyser des noirs à l'alizarine, à l'aniline, d'autres encore.

On recommence ainsi les traitements avec l'un et l'autre bain alternativement, tant que la soie y abandonne des principes tinctoriaux en quantité notable. En saturant, à la fin de chaque traitement acide, une petite portion du réactif qui vient de servir par de l'ammoniaque, on peut, d'après l'importance des précipités obtenus, juger des progrès du dépouillement de la fibre.

La rapidité plus ou moins grande avec laquelle les noirs se démontent dépend du genre de la teinture et de la proportion de charge, on pourrait presque ajouter dans certains cas de l'âge de la teinture. Des soies teintes en noir léger au campêche abandonnent très vite la presque totalité de leurs éléments tinctoriaux, tandis que d'autres exigent des opérations répétées. On s'arrête quand les réactifs ne se colorent sensiblement plus, ou qu'ils ne donnent par la saturation que des précipités insignifiants; mais, avant d'arriver à ce point extrême, il faut interrompre les traitements pour soumettre l'échantillon, pendant une demi-heure au moins, à l'action d'un bain de savon à 2 p. 100 bouillant, pour enlever bien le grès que la soie peut contenir. Après un rinçage soigné avec de l'eau distillée chaude, on reprend les traitements à froid acides et alcalins pour atteindre la limite que nous avons indiquée.

Cette première partie de l'opération terminée, la soie se présente avec un ton pouvant varier de la teinte Havane au marron foncé. Or, il y a lieu d'enlever à la fibre cette coloration qui indique encore la présence de matières astringentes en proportions plus ou moins sérieuses.

Nous y arrivons aisément, jusqu'à obtenir des nuances crême, en laissant séjourner l'échantillon pendant le temps nécessaire dans un bain d'eau oxygénée étendue (1 volume eau oxygénée du commerce pour 3 vol. d'eau) chauffée à 60° additionnée d'un lait de magnésie récemment calcinée. Il est intéressant de voir combien le cachou, dont la nuance est pourtant si tenace, se détruit facilement sous cette influence (1).

Au sortir du bain, l'échantillon est rincé avec soin, puis traité pendant un quart d'heure par de l'eau à 60° aiguisée d'acide chlorhydrique, enfin bien rincé à nouveau à froid et à chaud et abandonné à la dessiccation. Après un séjour suffisant dans le local où il avait été exposé primitivement, on le pèse, puis on l'incinère en totalité ou en partie, en prenant, dans ce dernier cas, le poids de la portion prélevée.

(1) Nous avons essayé de remplacer l'eau oxygénée additionnée de magnésie par diverses préparations d'hydrosulfites aujourd'hui utilisées en teinture et en impression, etc., qui fournissent, dans bien des cas, des résultats très satisfaisants.

Les produits que nous ont obligeamment procurés la maison Meister Lucius et Brüning de Hœchst, ainsi que la Manufacture Lyonnaise de matières colorantes, enfin la Badische Anilin u. Soda Fabrik, ne nous ont pas réussi. Très efficaces pour la destruction de certains colorants artificiels, ils ne semblent pas agir sur les nuances brunes, dues aux astringents, que conservent les soies noires chargées, après démontage.

Si l'on a suivi notre recommandation d'ajouter un sulfure alcalin à la solution caustique, la cendre sera exempte de fer et restera parfaitement blanche ou à peine teintée. Il pourra arriver aussi, que le tissu démonté ne laisse plus de cendre, ce qui a lieu notamment pour les noirs légers.

Tel est le procédé de dosage que nous avons appliqué pendant une quinzaine d'années, mais il faut aujourd'hui, comme nous le disions plus haut, le compléter par l'emploi de l'acide fluorhydrique, afin de réduire au minimum et supprimer même entièrement, s'il est possible, le résidu des matières minérales. On combine aisément les deux méthodes en faisant précéder l'un des bains à froid d'acide chlorhydrique d'un bain à 60° d'acide fluorhydrique à 1 et demi p. 100 pendant 20 minutes.

L'utilité que peut offrir une semblable combinaison ressort du résumé ci-après de quelques expériences.

Des morceaux de tissus de soie chargée avaient été démontés comparativement, les uns d'après la méthode Martinon modifiée par nous, d'autres par le procédé de M. Zell à l'acide fluorhydrique, d'autres enfin par les deux systèmes combinés. Après dessiccation à l'air libre, on pesa les échantillons pour procéder par incinération au dosage des matières minérales restantes.

Résidus laissés par les échantillons :

	Après traitement à l'acide chlorhydrique et à la soude à froid	Après traitement à l'acide fluorhydrique suivant M. Zell	Après traitements combinés
Ancien noir n° 1	10,8 p. 100	9,3 p. 100	4.7 p. 100
Ancien noir n° 2	4,4 —	2,0 —	—
Nouveau noir	1,6 —	1,0 —	—
Blanc ancien	9,0 —	— —	—
Havane nouveau	1,6 —	— —	—

On remarquera que, dans les cas du tissu blanc et du tissu de couleur, l'acide fluorhydrique avait parfaitement enlevé toute la matière minérale. En ce qui concerne les noirs, la combinaison des deux traitements a permis de diminuer de moitié la proportion des cendres du premier échantillon et de la faire disparaître complètement pour les deux autres, ce qui est un résultat intéressant.

Calcul de la charge. — Quel qu'ait été le procédé suivi pour démonter un échantillon, voici comment on en calculera la charge, étant entendu que cette charge est représentée, non par l'ensemble des matières étrangères (grès, produits tinctoriaux, substances minérales) qui accompagnent la fibroïne, mais par l'accroissement de poids qu'a acquis la soie écrue de même sorte.

Si a est le poids de l'échantillon mis en expérience et b celui du même, supposé parfaitement déteint et débarrassé de toutes matières minérales, enfin amené à l'état de fibroïne, la charge ne sera pas a-b, mais a-e, en appelant e le

poids de la soie écrue d'où provient b (1), et la charge pour cent sera :

$$C = 100 \frac{a - e}{e}$$

En désignant par n la perte pour cent de cette soie écrue au décreusage, on aurait :

$$\frac{e}{b} = \frac{100}{100 - n}$$

la charge de l'échantillon teint serait donc :

$$a - b \frac{100}{100 - n}$$

et la charge pour cent cherchée

$$C = (100 - n) \frac{a}{b} - 100$$

Lorsque b n'est pas exempt de matière minérale, ce que l'on reconnaît par un essai préliminaire fait sur une petite portion de cet échantillon, on en prélève une portion plus importante β, que l'on soumet à l'incinération après l'avoir exactement pesée. Soit p le poids de la cendre. Celui qu'aurait fourni l'échantillon b tout entier serait $p \frac{b}{\beta}$.

Or si l'on admet, avec M. Martinon, que l'acide stannique se trouvait dans la fibre, non à l'état anhydre, mais combiné avec une molécule d'eau, il faudra multiplier cette valeur par le coefficient 1,12.

La quantité de matière soyeuse contenue dans l'échantillon démonté b était donc $b - 1,12\, p \frac{b}{\beta}$ et la soie écrue correspondante :

$$e = \frac{100}{100 - n} \left(b - 1,12\, p \frac{b}{\beta}\right)$$

L'expression $100 \frac{a - e}{e}$ représentant la charge pour cent deviendra donc :

$$C = \frac{(100 - n)\, a\beta}{b\,(\beta - 1,12\, p)} - 100$$

Cette formule est générale ; elle s'applique à tous les cas où un échantillon est traité par des agents pouvant le dépouiller des matières étrangères organiques, de tout ou partie de l'acide stannique et de l'ensemble des autres matières minérales. Par exemple, elle servira aussi pour les soies de couleur foncée que l'on démonte comme les noirs.

Tant que la valeur de l'expression est positive, et c'est le cas le plus fréquent, on a affaire à des soies chargées. Quelques-unes le sont au point d'atteindre plusieurs fois le poids initial de l'écru. Les soies de ce genre, particulièrement celles teintes aux mordants de fer et aux tannins, diminuent de volume d'une façon considérable pendant les opérations du démontage ; on les voit en quelque sorte fondre dans les réactifs.

Quand l'expression a une valeur nulle ou très voisine de zéro, on a affaire à des noirs dits *poids pour poids*, c'est-à-dire chez lesquels la teinture a fait reprendre à la soie le poids de l'écru.

Enfin si l'expression a une valeur négative, cela indique que l'ensemble des ingrédients employés à la teinture a été insuffisant pour faire regagner à la soie ce qu'elle avait perdu au décreusage. On se trouve alors en présence de *noirs légers* qui perdent de 5 à 15 p. 100.

Soies blanches ou de couleurs claires. — On peut opérer par démontage et enlever la charge en totalité à l'aide de l'acide fluorhydrique, qui réussit bien dans la circonstance. Toutefois on se borne souvent à évaluer la charge par une simple incinération. Dans la fabrique lyonnaise il est d'usage d'appliquer en pareil cas une méthode de calcul qui, sous une apparence empirique, repose cependant sur des bases sérieuses.

La proportion pour cent des cendres étant établie, on doit suivre les prescriptions ci-après :

1° Multiplier le poids des cendres par 1,27 ;

2° Retrancher le produit de 100 ;

3° Multiplier la différence par $^4/_3$;

4° Diviser 1000 par le nombre obtenu ;

5° Retrancher 100 du quotient pour avoir la charge.

Voici, à cet égard, les explications nécessaires pour les personnes peu au courant des questions de ce genre :

1° La multiplication du poids centésimal des cendres par 1,27 a pour but de tenir compte de l'eau et des acides gras combinés aux oxydes métalliques ;

2° En retranchant le produit de 100, on obtient le poids de la matière soyeuse décreusée ;

3° Cette différence multipliée par $^4/_3$ représente le poids initial de la soie en écru, à supposer, comme on l'admet à Lyon, que la soie perde en moyenne 25 p. 100 par la cuite ;

4° Connaissant le poids de la soie écrue qui a servi à obtenir 100 parties de soie chargée, on calcule par la 4e opération le poids de soie chargée correspondant à 100 parties d'écru ;

5° Ce poids diminué de 100 représente la charge.

Si l'on appelle p la proportion centésimale de la cendre, cette charge serait, en suivant les indications précédentes :

$$C = \frac{3}{4} \times \frac{10.000}{(100 - p \times 1,27)} - 100$$

J. PERSOZ.

(1) Les teinturiers donnent le nom de rendement au rapport $\frac{a}{e}$.

ENLEVAGES BLANCS ET MULTICOLORES SUR GRENAT α-NAPHTYLAMINE (1).

ENLEVAGES BLANCS ET MULTICOLORES SUR GRENAT α-NAPHTYLAMINE AU MOYEN DE L'HYDROSULFITE-FORMALDÉHYDE

Par MM. Luc BAUMANN, G. THESMAR ET A. HUG, de la Manufacture Émile Zundel (Moscou)

Comme en rendent compte nos plis cachetés N° 1530, du 4 avril 1905, et N° 1543, du 20 juin 1905, l'enlevage du grenat α-napthylamine par l'hydrosulfite-formaldéhyde s'effectue facilement, soit en milieu alcalin, soit aussi, dans certaines conditions, en milieu neutre, si l'on incorpore à la couleur une certaine quantité de sel de fer. Les couleurs ainsi constituées possèdent un pouvoir rongeant remarquable et ne laissent rien à désirer au point de vue de la stabilité. La présence de fer dans la couleur et l'acidage qui s'en suit ne peuvent être considérés comme de sérieux inconvénients tant qu'il s'agit d'enlevages blancs ou d'enlevages multicolores alcalins sur lesquels l'acide n'exerce aucune action nuisible.

Cependant, il n'en est de même ni pour les rongeants colores faits aux colorants au chrome de la série des gallocyanines qui ne supportent pas l'acidage, ni pour les rongeants multicolores produits à l'aide de colorants basiques fixés au tannin, qui excluent l'addition de sel de fer. En dépit de tous les moyens permettant de tenir le fer en dissolution dans la couleur, la nuance des enlevages basiques souffre toujours plus ou moins de sa présence. Seuls, quelques rares colorants de cette classe fournissent des nuances satisfaisantes, tandis que la plupart d'entre eux sont tout à fait inemployables. A ces inconvénients s'ajoute encore la mauvaise conservation des couleurs, par suite de la formation continuelle de tannate ferrique à la surface et au sein de la couleur.

En présence de ces faits, nous avons cherché à préparer une couleur à l'hydrosulfite-formaldéhyde rongeant le grenat α-naphtylamine sans le concours de sel de fer.

Ayant observé à plusieurs reprises (2) que le pouvoir réducteur de l'hydrosulfite-formaldéhyde se manifeste encore plus activement en milieu acide, nous avons cherché à augmenter, dans la mesure du possible, l'acidité du rongeant au moment du vaporisage. Ce but peut être atteint par addition à la couleur de sels facilement décomposables par la vapeur d'eau, composés de préférence d'un acide non volatil. Les sels ammoniacaux qui, de prime abord, semblent tout indiqués, ne donnent pas de bons résultats, leur trop forte acidité décomposant spontanément l'hydrosulfite dans la couleur. Cependant, après addition d'un essai d'ammoniaque, cette décomposition n'a plus lieu. Les couleurs imprimées sur grenat α-naphtylamine donnent déjà nettement un enlevage partiel, après quatre minutes de vaporisage.

Poursuivant nos essais dans cette voie, nous avons remplacé l'ammoniaque par différentes bases aromatiques volatiles, qui, en effet, fournissent de bien meilleurs résultats. La base aromatique est ajoutée en assez grand excès au sulfoxylate-formaldéhyde à côté de l'acide qui doit provoquer la mise en liberté de l'acide sulfoxylique au vaporisage. Parmi les bases que nous avons essayées, l'o-anisidine nous a fourni les meilleurs résultats. La mono-méthylaniline et l'o-toluidine également agissent très favorablement ; puis viennent l'aniline, dont l'action est médiocre, puis la toluidine ordinaire, la xylidine et la cumidine, qui problablement, par suite de leur volatilisation trop lente, ne produisent qu'un enlevage imparfait. Dans ces derniers cas, l'effet s'améliore toujours beaucoup par des passages répétés au petit vaporisage, fait qui confirme nos suppositions sur le mécanisme de la réaction. La diméthylaniline, employée seule, ne donne pas de bons résultats ; mais elle peut être mélangée à petites doses à une autre base et permet alors, en sa qualité d'alcali fort, l'emploi d'un acide plus fort dans la couleur.

Comme acide, on peut se servir, soit d'acides organiques tels quels, soit d'éther d'acides organiques. Les acides minéraux ne semblent pas avantageux. Les acides qui nous ont fourni les meilleurs résultats sont, dans leur ordre d'efficacité : l'acide lévulique, le tartrate de méthyle ou d'éthyle, l'acide oxalique, l'acide citrique, l'acide benzoïque, l'acide salicylique, l'acide lactique, l'acide succinique, l'acide phtalique et l'acide gallique. En général, la plupart des acides de force moyenne semblent applicables. La quantité employée diffère d'un acide à l'autre et est d'autant moindre que l'acide est plus fort.

Comme dans les rongeants au sel de fer, une addition de ricinate de soude semble avantageuse.

Comme types de couleurs qui nous ont donné de bons résultats, nous indiquerons les exemples suivants :

400	400	400	400	350	400	épaississant amidon adragantes épais
400	400	400	400	350	400	rongalite *C* (B. A. S. F.)
30	30	30	30	30	30	ricanate de soude 50 p. 100
—	160	—	—	—	—	o-anisidine
80	—	—	—	—	—	monométhylaniline
—	—	160	125	150	125	o-toluidine
—	—	—	30	—	30	diméthylaniline
120	—	—	—	—	—	acide lévulique 25 p. 100
—	10	10	15	—	—	tartrate de méthyle 22° B.
—	—	—	—	120	—	acide benzoïque cristallisé.
—	—	—	—	—	15	acide citrique
1000						

La marchandise imprimée est bien séchée, vaporisée quatre minutes — revaporisée si le rongeage n'était pas parfait — lavée, savonnée et séchée.

La plupart des colorants azoïques produits direc-

(1) Voir *R. G. M. C.*, 1905 et 1906.

(2) Pli cacheté n° 1559 du 25 avril 1906. — *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1906, p. 216.

(3) Voir *Bulletin Soc. ind. de Mulhouse*, mars 1905, p. 114.

tement sur fibre se rongent par ces blancs avec la même facilité que le grenat α-naphtylamine, comme le démontrent les échantillons ci-joints (1).

Rongeants colorés

Les rongeants colorés basiques se font en dissolvant préalablement la matière colorante dans la base aromatique employée, selon le procédé Jeanmaire, et ajoutant à la couleur le tanoin dissous dans de l'épaississant. La plupart des colorants basiques appliqués de cette façon donnent de bons résultats. Les colorants de la série des gallocyanines peuvent être appliqués de même, avec ou sans addition de mordant.

Pour le finissage, on passe en chromate faible, lave, savonne avec émétique, lave et sèche.

ENLEVAGE DU GRENAT α-NAPHTYLAMINE PAR LE SULFOXYLATE-FORMALDÉHYDE (2)

Par MM. A. SCHEUNERT et J. FROSSARD.

Dans son dernier rapport sur les plis cachetés concernant les hydrosulfites, M. Henri Schmid mentionne que l'enlevage du puce α-naphtylamine n'a pas encore été résolu jusqu'à ce jour. L'enlevage du puce *N* par l'hydrosulfite alcalin offre certains défauts mentionnés par M. Henri Schmid. En ces derniers temps, MM. Baumann et Thesmar ont fait connaître un rongeant hydrosulfite-formaldéhyde alcalin, additionné d'un sel ferrique alcalin. D'après la recette indiquée dans leurs plis cachetés, on n'obtient que des résultats très médiocres, surtout en ce qui concerne les rongeants colorés.

Nous sommes arrivés à ronger le puce d'α-naphtylamine avec des rongeants neutres, qui rongent en même temps et parfaitement le rouge paranitraniline, le bistre chrysoïdine, etc. Nous avons constaté qu'en chauffant le sulfoxylate-formaldehyde, épaississant et aniline (ou xylidine), on obtient des couleurs qui rongent parfaitement le puce α-naphtylamine. On chauffe la couleur aux environs de 60°, l'aniline ou la xylidine se mélangent avec la couleur et la température monte à 70°.

Nous cherchons à établir l'influence de l'amine sur le sulfoxylate-formaldéhyde. Le présent pli cacheté n'a pour but que de prendre date de l'introduction de cette fabrication dans la maison Prochoroff, à Moscou. Ci-joint quelques échantillons (3), de notre fabrication, pris sur des pièces fabriquées en grand.

NOTE ADDITIONNELLE DU PLI CACHETÉ N° 1574 PRÉSENTÉE LE 27 JUIN 1906

Dans le pli cacheté n° 1547, nous avons décrit un procédé pour ronger le puce naphtylamine à l'aide du sulfoxylate-formaldéhyde.

En travaillant d'après ce procédé, le rongeant préparé avec rongatile et xylidine donne quelquefois de mauvais résultats pour le blanc. Nous avons trouvé que l'efficacité de l'enlevage est considérablement augmentée par l'addition de certains sels, tels que : carbonate, acétate, citrate ou oxalate d'ammoniaque. En présence de xylidine, ces sels ne décomposent pas le sulfoxylate-formaldéhyde. Cependant l'addition de ces sels n'est nécessaire que pour le blanc, tandis que, dans les rongeants colorés, la matière colorante elle-même sert à faciliter la décomposition du sulfoxylate-formaldéhyde.

Ci-joint les recettes employées. La marchandise imprimée passe une ou deux fois par Malther et Platt, ensuite en bichromate 10 p. 100 et en savon.

COULEURS TW SUR PUCE α-NAPHTYLAMINE

Blanc TWI

300	g. rongalite *C*
200	» eau d'adragante
125	» eau
175	» xylidine techn.
800	g. chauffer à 50° R

Jaune TW

150	g. thioflavine *T*
150	» eau
800	» blanc *TWI*
100	» tannin 50 p. 100
1000	g.

Bleu TWT

50	g. bleu toluidine

Violet TW

50	g. violet moderne
800	» blanc *TWI*
150	» eau d'adragante
1000	g.

Olive TW

Mélange de bleu *TW* et jaune *TW*

Blanc TWO

800	g. blanc *TWI*
50	» oxalate d'ammoniaque
150	» eau d'adragante
1000	g.

C'est le blanc qui est imprimé sur le grenat α-naphtylamine.

Bleu TW

150	g. bleu thionine
150	» eau
800	» blanc *TWI*
100	» tannin 50 p. 100
1000	g.

Rose TW

20	g. rhodamine *6 G* conc.
20	» eau
800	» blanc *TWI*
100	» tannin 50 p. 100
60	» eau d'adragante
1000	g.

Gris TW

50	g. noir immédial *NB* extra
100	» *NaOH* 40°
50	» eau chaude
200	» blanc *TWI*, chauffer pour dissoudre
600	» blanc *TWI*
1000	g.

RAPPORT SUR LES TRAVAUX PRÉCÉDENTS (1)

Par M. SCHMID.

Les deux plis cachetés que vous avez bien voulu confier à mon examen s'occupent encore de la solution du problème si ardemment travaillé dès l'apparition des hydrosulfites stables, des *enlevages blancs multicolores sur grenat α-napthylamine*.

Les auteurs des deux plis atteignent le but par le même moyen : *l'emploi des aminobases aromati-*

(1) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

(2) Pli cacheté n° 1574, du 18 octobre 1905. — *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1906, p. 219.

(3) Ces échantillons sont déposés aux archives de la Société industrielle.

(1) *Bulletin de la Soc. ind. de Mulhouse*, 1906, p. 222.

ques conjointement avec le sulfoxylate de soude-formaldéhyde. Cependant, la priorité en appartient à MM. L. Baumann, G. Thesmar et A. Hug, dont le pli a été déposé le 25 août de l'année passée, tandis que le pli de MM. A. Scheunert et J. Frossard date du 18 octobre de la même année.

Au point de vue légal, le procédé de l'un ou de l'autre des deux plis tombe sous le coup du brevet allemand 165.219, du 17 juin 1904, de la Badische Anilin-und Soda Fabrik, dont la revendication est la suivante : « Procédé d'enlevage multicolore sur textiles consistant à introduire des *amino-dérivés aromatiques dans les pâtes d'enlevages*, composés d'hydrosulfites-formaldéhydes (ou sulfoxilates-formaldéhydes), de tannin et d'un colorant basique. » Comme exemple de base aromatique, le brevet cite toutes les amines indiquées dans les plis des chimistes moscovites.

Cependant, il importe de faire remarquer ici que l'addition de bases aromatique aux enlevages colorés a été proposée par M. Jeanmaire, l'inventeur du procédé breveté de la Badische, dans un autre but, celui d'empêcher la décomposition de l'hydrosulfite-formaldéhyde et la formation prématurée de la laque tannique au sein de la couleur. Le brevet n'a pas fait mention d'une action spéciale des amino-composés sur le bordeaux naphtylamine et de la possibilité d'obtenir sur ce dernier du blanc — lorsqu'une couleur, exempte de base aromatique, ne détruit pas le bordeaux. A ce point de vue, le procédé de MM. Baumann, Thesmar et Hug, d'un côté, et de MM. Scheunert et Frossard de l'autre porte le caractère d'une invention indépendante et originale. Aussi les conditions dans lesquelles ces chercheurs font intervenir les bases aromatiques dans la réaction, diffèrent-elles de celles du brevet 165.219; mais elles diffèrent aussi d'un pli cacheté à l'autre.

Avant d'entrer dans les détails des deux plis russes, qu'il me soit permis de passer brièvement en revue les différents moyens, proposés jusqu'à ce jour, pour ronger le grenat naphtylamine, plus récalcitrant à l'attaque des réducteurs que ses congénères :

1° L'hydrosulfite de zinc (« Hydrosulfite *Z* » de Hœchst), premier agent d'enlevage sur bordeaux;

2° Le « rongeant alcalin » de MM. Baumann, Thesmar et Frossard, c'est-à-dire l'hydrosulfite de soude simple en présence d'un excès de soude caustique (et de glycérine);

3° Le rongeant à l'hydrosulfite ou sulfoxylate sodique-formaldéhyde en présence de fer alcalin glycérine, de MM. Baumann et Thesmar;

4° Le rongeant neutre au rongalite *C*, additionné de citrate de fer, nitrite de soude et ricinate de soude, de MM. Baumann, Thesmar et Frossard ;

5° Les colorants catalytiques de M. Wilhelm, cétopaline et autre; à ce procédé est venu s'ajouter tout récemment celui (1) de la « Badische », plus curieux encore, puisqu'il exige des doses encore beaucoup plus petites de matières colorantes qu'on suppose agir « par contact » écarlate d'induline);

6° Le naphtol *R* de Cassella (mélange de naphtol et de naphtol sulfoconjugé 2,7), qui, employé comme préparation, conjointement avec le β-naphtol ordinaire, donne, par copulation avec l'α-naphtylamine diazotée, un bordeaux qui se laisse ronger par la rongatile ou hyraldite conc. sans aucune addition;

(1) Déposé en brevet, en Allemagne, fin février année courante.

7° Le *solidogène* des « Farbwerke » de Hœchst, employé comme préparation du bordeaux à ronger par l'hydrosulfite *NF* conc., resp. la rongalite *C*, et le *rodogène* (1), de la même maison, qui peut intervenir dans le même but, comme préparation ou comme partie intégrante de la couleur d'enlevage;

8° Les aminobases aromatiques rentrant dans la composition des couleurs d'enlevages à la rongalite *C* et donnant lieu aux procédés qui nous occupent aujourd'hui. Et, enfin, en dernier lieu :

9° La vapeur surchauffée qui, comme agent purement physique, favorise puissamment l'attaque du bordeaux par les hydrosulfites stables (appareil Simon et Weckerlin breveté).

Ces moyens sont d'une valeur pratique différente. L'hydrosulfite de zinc a été abandonné, à cause des difficultés qu'il présente à l'impression à cause de son peu de solubilité. Vous connaissez aussi les raisons, Messieurs, qui ont fait supprimer, par les chimistes de la Manufacture de Zundel, l'emploi du « rongeant alcalin », même amélioré, et du rongeant au fer alcalin. Ces messieurs se sont arrêtés au rongeant neutre au nitrite de soude et citrate de fer. Cet enlevage leur a rendu d'excellents services, en leur permettant de fabriquer d'une façon régulière des milliers de bordeaux rongés. La difficulté de l'appliquer à l'enlevage multicolore aux couleurs basiques qui étaient souillées de tannate de fer, formé dans la couleur, ou aux gallocyanines fixables au chrome qui ne supportaient pas l'acidage final que nécessite l'élimination complète du fer, après le vaporisage, les a amenés à chercher des enlevages nouveaux, exempts de fer. Le fruit de ces recherches est consigné dans le pli n° 1559. En introduisant dans la couleur d'enlevage à la rongalite *C* des amines aromatiques en présence d'acides organiques de force moyenne, MM. Baumann, Thesmar et Hug ont visé la création d'un milieu *acide* pendant le vaporisage ; ils admettent la volatilisation des bases aromatiques et la mise en liberté de l'acide organique par *l'action réductrice du sulfoxylate.* Ce serait une hypothèse admissible. Il ne faut, cependant, pas oublier que même des bases fixes solides, comme l'α-naphtylamine (dissoute dans l'alcool), donnent avec la rongalite *C* un bon blanc sur bordeaux (2) même en l'absence d'acide et que, dans les enlevages multicolores de MM. Scheunert et Frossard, la xylidine produit son efficacité sous le concours d'un acide. Le mécanisme de la réaction peut donc, à mon avis, aussi s'expliquer par la formation d'un produit de condensation entre l'amine et le sulfoxylate de soude formaldéhyde ; l'oxydrile de ce dernier se trouve échangé contre le groupe amino, par exemple de la façon suivante :

$$\underbrace{HO.\ CH_2.\ O.\ SONa}_{\text{Sulfoxylate sodique formaldéhyde}} + \underbrace{N\ C_6H_4CH_3)H_2}_{\text{Toluidine}} = H_2O$$

$$+ \underbrace{C_7H_7.\ NH.\ CH_2.\ O.\ SONa}_{\text{produit de condensation}} \qquad (3)$$

Ce serait alors ce produit condensé qui se décomposerait plus facilement au vaporisage et détruirait avec plus d'énergie l'azoïque que le sulfoxylate primitif. Cette manière de voir, du reste, n'exclurait pas

(1) Déposé en brevet.

(2) Observation de M. Jeanmaire.

(3) Ce produit a effectivement déjà été préparé d'après la réaction indiquée. Voir *Berl Ber.*, 1905. Reinking, Dehnel, Labhard, chimistes de la B. A. S. F, p. 1073 et 1074.

le rôle utile que jouerait l'acide libéré dans la réaction. L'obtention d'un meilleur blanc par l'enlevage xylidine de Prochoroff en présence d'oxalate d'ammoniaque confirmerait même ce fait.

J'ai répété quelques essais, indiqués par MM. Lucien Baumann, Thesmar et Hug, et j'ai pu confirmer le fait que l'o-anisidine est un des corps les plus efficaces dans la série des amines.

Le blanc obtenu avec l'o-anidisine est supérieur à celui réalisé avec l'enlevage xylidine. Les échantillons rongés en blanc et couleurs, qui accompagnaient le pli de la Manufacure Zundel, confirmaient pleinement l'efficacité de son procédé. Cependant, le prix élevé de l'o-anisidine s'opposerait à la généralisation de son emploi.

MM. Scheunert et Frossard qui, dans leur pli 1574, ont préconisé l'emploi de l'aniline ou de la xylidine dans leurs enlevages sur bordeaux, se sont pratiquement arrêtés à la xylidine seule, dont ils emploient 175 grammes par litre de couleur. On chauffe le mélange de rongalite *C* épaissi et de xylidine technique, à 60°; la température monte spontanément, preuve de l'apparition d'une réaction chimique occasionnée précisément par cette condensation entre base aromatique et sulfoxylate de soude-formaldéhyde, dont il a été question plus haut; la xylidine entre ainsi en solution. Si l'on ne chauffait pas, elle resterait seulement en suspension dans la couleur, mais elle s'y dissoudrait lors du séchage et du vaporisage, de sorte que l'effet d'enlevage final se produirait quand même (ce fait a été confirmé par mes essais). Il est évidemment préférable de chauffer. J'ai aussi essayé l'aniline et l'ortho-toluidine comparativement à la xylidine, en les soumettant aux mêmes conditions. L'enlevage obtenu avec ces bases est également satisfaisant, mais le produit de réaction entre elles et la rongalite est moins soluble et cristallise facilement dans la couleur, ce qui leur a probablement fait préférer la xylidine par les auteurs du procédé en question.

Le procédé à la xylidine est employé en grand dans la Manufacture des Trois-Montagnes Prochoroff, à Moscou, et le comité a suffisamment pu apprécier sa valeur grâce à la belle collection robe et foulard avec enlevages blancs et multicolores, que cette maison lui a adressée. Les couleurs brillantes et d'une parfaite uniformité même sur calicot ordinaire non mercerisé et non similisé ont fixé l'attention du comité.

L'action heureuse de la xylidine comme auxiliaire dans les enlevages sur bordeaux a aussi été reconnue et utilisée par d'autres. Le *solidogène*, lancé par les « Farbwerke » de Hœchst, est le produit d'action d'une « base d'aniline », par exemple de xylidine sur la formaldéhyde (1). Il servait à préparer les fonds grenat d'α-naphtylamine, qui se prêtaient facilement à l'enlevage. Cependant, ce produit a dû être abandonné, à cause de l'attendrissement qu'éprouvait souvent le textile, sous son influence, au vaporisage, et qui était dû à la présence d'acide chlorhydrique.

Le *rodogène*, offert dans ces derniers temps par les « Farbwerke » comme remplaçant du solidogène, est exempt de ce défaut et représente un produit perfectionné d'une composition analogue. Il facilite remarquablement l'attaque des azoïques par le sulfoxylate-formaldéhyde et peut s'employer aussi bien comme préparation du fond à ronger que comme partie constituante de la couleur enlevage. Avec le rodogène, on ne met en jeu qu'une petite fraction de la quantité de xylidine qui est prescrite dans le pli 1574; mais la composition de la couleur est plus compliquée et exige aussi un vaporisage un peu plus prolongé.

Un des procédés les plus simples parmi ceux énumérés plus haut serait certainement celui de Cassella partant de la préparation mixte du tissu à teindre en naphtol et naphtol *R*; malheureusement, il est entaché d'un inconvénient qui réside dans la nature des choses, c'est que le bordeaux ne jouit plus de la même solidité au savon que le bordeaux à base de β-naphtol seul.

Pour ce qui concerne les procédés basés sur l'intervention des aminobases aromatiques, ceux des maisons moscovites et celui des Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Bruning qui rentrent dans le même ordre d'idées, constituent certainement une excellente méthode et ne manqueraient pas d'obtenir la sanction de la pratique, si la toute dernière découverte de la B. A. S. F., l'action merveilleuse de *l'écarlate d'induline*, ne permettait pas de dépasser, par la simplicité et le bon marché de la couleur d'enlevage, tout ce qui a été fait jusqu'à présent dans ce genre. Le fait que cet « agent catalytique », au lieu d'être introduit dans la pâte d'enlevage, peut aussi être ajouté, en dose encore plus homéopathique (2 grammes par litre), au bain diazoïque sans changer le résultat final, rehausse l'intérêt de cette réaction sensationnelle, qui ne trouve sa pareille que dans l'effet du vanadium sur le développement du noir d'aniline. Elle ouvrira une nouvelle voie aux investigations et excitera l'ardeur des chimistes.

En terminant, je vous propose, Messieurs, d'insérer dans le Bulletin les deux plis cachetés 1559 et 1574, ainsi que la note additionnelle de MM. Scheunert et Frossard, accompagnés du présent rapport.

Échantillons imprimés par le rapporteur et déposés aux archives de la Société industrielle :

1° Enlevages blanc et jaune à la xylidine (procédé Prochoroff).

2° Comparaison de l'enlevage xylidine à l'enlevage o-anisidine Zundel, plus acide éthylartrique.

3° Comparaison de l'enlevage xylidine à l'enlevage o-toluidine Zundel plus acide éthyltartrique.

4° Comparaison de l'enlevage aniline (175 grammes aniline, au lieu de 175 grammes xylidine par litre).

5° Enlevage sur préparé en rodogène (30 grammes par litre).

(1) Comparez le D. R. P. des Farbwerke Hœchst : « Action réciproque de quantités moléculaires d'aldéhyde formique et d'une base d'aniline ».

N° 137. — Ponceau Rhodamine G extra (M.)

N° 138. — Ponceau Rhodamine G extra, sur tannin (M.)

N° 139. — Jaune Chloramine FF (Bg.) 3 %

N° 140. — Jaune Chloramine W extra (Bg.) 1.5 %

N° 141. — Bleu d'alizarine brillant 3R (M.) 2.5 %

N° 142. — Bleu pour laine brillant GL (Bg.) 4 %

N° 143. — Bordeaux Diamant R (Bg.) 4 %

N° 144. — Vert solide acide BB (M.) 3 %

N° 145. — Chromoglaucine BMJ (M.) 3 %

N° 146. — Base pour jaune cuir OB (M.)

N° 147. — Noir dianile spécial EB (M.) 5 %

N° 148. — Noir dianile spécial EF (M.) 3.5 %

NOUVELLES COULEURS

Ponceau rhodamim G et G extra (*Farbw. v. Meister, Lucius et Brüning*).

(*Ech.*, nos 137 et 138.)

Les deux marques ne diffèrent que par leur concentration qui va de 1 à 5, elles sont recommandées pour obtenir en fils ou pièces de coton des écarlates vifs, solides au lavage, et ainsi dans l'impression directe ou pour rongeage et réserve.

Comme mode d'emploi, on a le choix entre la teinture directe sans mordant, ou sur mordant d'huile et d'alumine, ou sur mordant de tannin et tartre émétique : c'est ce dernier procédé qui donne les teintes les plus solides.

Jaune chloramine FF et W extra (*Farbw. v. F. Bayer*).

(*Ech.*, nos 139 et 140.)

Ces deux colorants directs pour coton se teignent sur bain alcalin (1 à 2 p. 100 de soude) de sulfate de soude (15 à 20 p. 100) et 1,5 à 3 p. 100 de colorant. Les nuances sont bien unies et résistent bien au chlore et à la lumière, ainsi qu'aux alcalis. En nuance claire, la marque FF ne dégorge pas sur le blanc; en nuance foncée, le blanc est légèrement teint, la marque W dégorge plus.

Bleu d'alizarine brillant 3 R (*Farbw. v. F. Bayer*).

(*Ech.*, n° 141.)

Cette nouvelle marque teint la laine comme les anciens bleus brillants, soit en deux bains, soit en un seul bain. Il est bon d'employer du fluorure de chrome, au lieu de bichromate qui fait virer trop au vert. Son intérêt réside dans sa nuance mieux purifiée et son ton rougeâtre vif. Elle est aussi recommandée pour l'impression du coton sur mordant à l'acétate de chrome.

Bleu pour laine solide GL (*Farbw. v. F. Bayer*).

(*Ech.*, n° 142.)

Ce colorant est donné comme faisant suite au bleu BL, dont il se distingue par sa nuance bleu verdâtre, plus pure, non modifiée par la lumière artificielle. Les autres propriétés et le mode d'emploi sont les mêmes.

Bordeaux diamant R. (*Farbw. v. F. Bayer*).

(*Ech.*, n° 143.)

Colorant pour laine, se teignant en un seul bain ou en deux bains. En employant un seul bain, on a un bordeaux bleuâtre plein ; sur textile mordancé au préalable, la nuance est plus jaunâtre.

Le bordeaux diamant R, unissant bien, peut s'employer pour nuancer ; résistant aux alcalis et au foulon, il permet d'obtenir des effets de coton parfaitement blancs.

Aussi cette couleur convient très bien aux articles devant être soumis au lavage et au foulon.

Vert a l'acide solide BB et BB extra (*Farbw. v. Meister, Lucius et Brüning*).

(*Ech.*, n° 144.)

Son principal emploi est dans l'obtention de nuances composées particulièrement de bleu marin, par son mélange à d'autres couleurs, même celles au chrome, le vert à l'acide solide BB étant insensible à l'action de ce dernier.

La marque extra est d'une concentration double de la marque BB.

La solidité à la lumière est moyenne, la résistance aux alcalis est suffisante.

Chromoglaucine BMJ liquide et BMJ poudre (*Farbw. v. Meister Lucius et Brüning*).

(*Ech.*, n° 145.)

Couleur de la série des oxazines faisant suite à la chromoglaucine VM pâte et d'un ton bleu plus verdâtre. Même mode d'emploi.

Base pour jaune cuir OB (*Farbw. Meister Lucius et Brüning*).

(*Ech.*, n° 146.)

Nouvelle marque faisant suite aux base pour jaune cuir SG et base pour jaune cuir O, et donnant, sur tannin, un brun foncé nourri.

Noir dianiles spéciaux EB c on. et EF c on. (*Farbw. v. Meister Lucius et Brüning*).

(*Ech.*, nos 147 et 148.)

Ils possèdent les mêmes propriétés que les anciens noirs dianiles spéciaux FFF, FC et FFT, leur nuance est seulement plus vert bleu et complète la série précédente.

Même mode d'emploi.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 5 septembre* 1906.

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Félix Binder, Léon Bloch, Alph. Brandt, Cam. Favre, Henri Grosheintz, Emilio Nœlting, Gust. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Ch.

Weiss, Georges Wyss, Louis Zuber, Ferd. Oswald ; total : 15 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Le chlorage de la laine.* — MM. Léo Vignon et J. Mollard (1) adressent à la Société industrielle un mémoire sur cette intéressante question, à laquelle la production industrielle toujours croissante des articles de laine teints ou imprimés ne manque pas d'apporter de l'actualité. Les auteurs examinent successivement l'action exercée sur la laine par le gaz chlore, l'eau de chlore, l'eau de chlore en milieu alcalin, l'eau de chlore en milieu acide, le chlorure de chaux.

Ce mémoire est arrivé à Mulhouse le 6 juillet. La séance de juillet ayant eu lieu le 4, il a été, en raison des vacances, renvoyé à la séance de septembre avec un retard de deux mois.

Au moment où la Société industrielle en a eu communication, cette étude n'avait paru dans aucun périodique technique, mais dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences, seulement.

En considération des retards indépendants de la volonté des auteurs et de l'intérêt théorique et pratique que présente ce travail, le comité demande au conseil d'administration d'autoriser exceptionnellement sa publication au Bulletin, bien que les Comptes rendus de l'Académie des sciences en aient eu la primeur.

2. *Nouveau mode de fixation de l'oxyde de chrome sur le coton.* — MM. Marius Richard et Decio Santarini présentent à la Société industrielle un mémoire sur un procédé de fixation de grandes quantités d'oxyde de chrome sur le coton par vaporisage d'une couleur renfermant du bichromate additionné d'hydrosulfite ou de bisulfite-formaldéhyde.

On obtient ainsi des verts de chrome unis susceptibles de se teindre en nuances très foncées. En mélangeant, à ce mordant de chrome, du pyrolignite de fer, on produit une série de nuances kaki.

Enfin, on peut réserver ce mordant de chrome avec un blanc à l'acide citrique.

Suit une série d'échantillons dans lesquels le nouveau mordant est fixé, soit par un simple passage au Mather et Platt, soit par un vaporisage plus prolongé, et d'où il semble résulter que l'action d'un court vaporisage est suffisante.

La publication de ce travail au Bulletin est votée.

3. *Bleu méthylène aminé.* — Le vert méthylène résulte de la nitration du bleu méthylène. Il donne par réduction un colorant bleu identique avec le bleu méthylène aminé Gnehm et Walder) et sans intérêt industriel, sa nuance étant trop voisine de celle du bleu méthylène.

Mais ce colorant peut être généré sur fibre.

Dans ce but, on teint en vert méthylène un tissu préparé en tannate d'antimoine et rongé à la soude caustique et on surimprime une couleur à l'hydrosulfite N F. Après les traitements habituels on obtient, sur fond vert, un effet bleu, qu'on peut renforcer avec un bleu résistant à l'hydrosulfite-formaldéhyde.

Ce travail est renvoyé à l'examen de M. Cam. Favre.

4, 5 et 6. *Noir d'aniline sur tissu préparé en β-naphtol. Rouge paranitraniline mordant stable.* Plis cachetés de M. C. Schwalbe n° 1547, du 3 juillet, et n° 1545, du 26 juin 1905. — Rapport de M. Th. Stricker.

Le rapporteur conclut à l'impression des deux plis, suivis de son rapport. — Adopté.

7. Sur la proposition de M. Alb. Scheurer, le comité demande à la Société industrielle l'adjonction de M. Léo Vignon au comité de chimie.

La séance est levée à 6 heures et demie.

ROUEN. — *Séance du 14 septembre 1906.*

Sont présents : MM. E. Blondel, vice-président, L. Rouen, G.-A. Le Roy, Balanche, Ch. Reber, A. Dubosc, Gasly, R. Blondel.

Absent et excusé : M. Calligé.

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

M. A. Dubosc donne lecture d'une note sur les copals, récoltés à Madagascar. Il décrit les propriétés physico-chimiques de ces gommes-résines que notre colonie fournit en quantité considérable. Le comité remercie M. Dubosc et vote l'impression de cet intéressant exposé au bulletin.

M. G.-A. Le Roy rend compte de l'examen qu'il a fait du pli cacheté par M. G. de Bechi sur la fabrication du nitrite de soude à l'aide de nitrate de soude et du sulfure de calcium. Notre collègue fait remarquer qu'il avait lui-même, à une date antérieure, proposé un mode de fabrication du nitrite, dont le principe est absolument identique (emploi du nitrate de soude et du sulfure de baryum), ainsi qu'en font foi le bulletin de notre Société et le Moniteur scientifique. Le Comité vote l'impression de ce pli au bulletin, en le faisant suivre des observations de M. G.-A. Le Roy.

Le Comité se met ensuite d'accord pour demander à la Société l'achat des ouvrages suivants : *les Tables générales du bulletin de la Société Chimique* et *la Chimie organique* de A. Béhal et prie notre collègue, M. Balanche, d'appuyer sa demande auprès du bureau.

La séance est levée à 6 heures et demie.

REVUE DES JOURNAUX

TEINTURES

Teintures (Éclaircir et démontrer les), par M. W. ZAENKER (*Färber-Zeit.*, 1906, p. 120 et 139).

On appelle démontage la décoloration des fibres textiles teintes ou la destruction des matières colorantes qu'on a fixées sur elles, que la couleur soit complètement détruite, le tissu redevenant plus ou moins blanc, ou que la fibre de l'étoffe à démonter devienne simplement plus pâle. Lorsqu'on reteindra le tissu démonté, la nouvelle teinture ne doit pas pouvoir être mal influencée par la couleur qui reste fixée sur la fibre, et de la marchandise en nuances différentes doit, après démontage et reteinture, être bien égale et avoir une seule nuance, laquelle souvent devra être plus pâle que la nuance primitive. Cette dernière considération est surtout importante dans la fabrication des laines renaissance, dont la valeur est d'autant plus grande que leur nuance est plus claire.

Bien que le démontage et le blanchiment aient quelque chose d'analogue en principe, il existe

(1) Voir R. G. M. C. 1906, 1er août p. 226.

pourtant entre eux une grosse différence, tant au point de vue de la conduite de l'opération qu'à celui du but à atteindre. Les tissus blanchis doivent, après élimination des impuretés naturelles, paraître d'un blanc pur, tandis qu'on ne demande au démontage que d'enlever assez les colorants fixés artificiellement, pour qu'on puisse teindre sans nuire à la nouvelle nuance. Dans la pratique, les étoffes de vêtements, après démontage, ne sont jamais tout à fait blanches, car l'élimination ou la décoloration totale de colorants fixés sur la fibre est impossible; on diminue l'intensité de la nuance, mais on n'enlève pas complètement le colorant.

Les étoffes démontées sont reteintes en couleurs beaucoup plus foncées et couvrant bien. Le choix des colorants est tout à fait restreint : bleu foncé, brun et noir sont les seules couleurs pour lesquelles on n'a pas à craindre une action de la couleur restant sur fibre. Souvent la couleur primitive est elle-même foncée et si différente, qu'il est impossible d'obtenir le même noir sur diverses coupes. Il n'est pas toujours possible, par exemple, de donner le même noir à un vêtement brun et à un vêtement bleu, de manière que les pièces reteintes puissent entrer ensemble dans la confection d'un nouveau vêtement. Aussi a-t-on recours très souvent au procédé qui consiste à couvrir la couleur primitive avec une forte couche de colorant; mais celle-ci reste à la surface de l'étoffe et décharge au porter. De plus le procédé est singulièrement coûteux, par suite de la forte proportion de couleur qu'il faut employer.

D'autres difficultés se représentent, par exemple la nécessité de teindre conforme à un type, le poids variable de la marchandise et sa qualité, sa facilité plus ou moins grande à se teindre, la quantité d'eau du bain de teinture, celle des ingrédients à y mettre, etc., toutes choses qui agissent sur les résultats de la teinture. Aussi longtemps que la nuance obtenue est notablement plus claire que celle du type, on peut remédier à la différence, mais il n'en est plus de même, si l'on a dépassé la nuance du type.

Éclaircir une nuance est, en quelque sorte, la forme la plus bénigne du démontage. On y arrive en laissant écouler une partie du bain de teinture ou le tout, et en remplaçant le manquant par de l'eau. On ajoute alors au bain les ingrédients nécessaires et poursuit la teinture. Mais si la nuance de la partie est déjà trop foncée, on introduit dans le bain de la marchandise non encore teinte et l'on fait bouillir. Cette fraîche a une affinité remarquable pour les colorants et enlève à la marchandise déjà teinte une partie notable de la matière colorante déjà fixée; on l'emploie ensuite pour noir ou nuances foncées. Ce procédé s'emploie surtout quand il s'agit de démonter des fils ou des pièces de laine, teints en bain acide.

On peut aussi avoir recours à un bain d'eau bouillante, qui enlève d'autant plus de couleur que la teinture est plus foncée et moins solide. Beaucoup de colorants directs sur coton et d'autres colorants peu solides à l'eau s'enlèvent ainsi facilement. Ce procédé est aussi très employé dans la teinture des soies en couleurs ; on teint ensuite sur un bain frais de savon de décreusage.

Si l'on a à démonter des teintures solides, comme celles qui ont été faites sur mordants métalliques, l'eau bouillante réussit rarement. On se sert alors d'acides organiques, tartrique, oxalique, citrique. Ce traitement n'a que peu d'effet sur les colorants fixés au chrome, avant ou après teinture ; il ne donne de résultats satisfaisants que quand la partie diffère peu du type et n'est que légèrement plus foncée.

Les teintures aux bois et aux colorants naturels sont facilement démontées par les acides organiques en bain bouillant, soit sur laine, soit sur coton. Les laques d'alumine et de fer résistent peu à ces acides, et ce sont elles qui sont généralement employées avec ces colorants. Un bain au cachou sur coton, couleur fort solide, sera fortement éclaircie par un bain chaud ou bouillant, renfermant un peu d'acide oxalique. On accroît l'action de celui-ci par une faible addition d'acide chlorhydrique, surtout dans le cas où l'on a affaire à une laque, chrome et fer, de cachou. Le coton ne se trouve pas attaqué, mais il faut bien le laver avant le séchage.

Les anciens teinturiers connaissaient bien l'action des acides organiques, et en particulier de l'acide oxalique sur le noir au campêche ou sur les fonds remontés en campêche. Un procédé courant de démontage d'un noir au campêche sur laine consiste à la traiter une demi-heure à 60° avec 4 p. 100 d'acide sulfurique et 3 p. 100 d'acide oxalique ; sur coton on opère de même, mais avec moins d'acide sulfurique. Les colorants azoïques et les colorants à mordants sont à peine modifiés par ce traitement. On recommande, pour le démontage du noir campêche, d'ajouter aux bains acides un peu de sel d'étain, et la nuance, de noir, bleu foncé ou brun, vire au violet clair ou au violet rouge. Mais il ne faut pas oublier que ce changement ne provient pas de l'élimination d'une quantité notable de la laque colorée, mais provient de la transformation de la laque de chrome et de fer foncée en une laque d'étain plus claire.

Pour remplacer les acides organiques passablement coûteux, on a préconisé l'emploi de l'acide sulfureux ou du bisulfite de soude. Mais leur action à froid ou à tiède est très faible ; à l'ébullition, où l'action est plus énergique, le dégagement d'acide sulfureux est tel qu'on ne peut se tenir dans le voisinage de la cuve.

L'acide sulfureux n'est efficace qu'avec les colorants non solides aux acides et pour, par exemple, enlever une teinture au bois de campêche. Avec les couleurs d'alizarine et autres teintures solides sur laine, l'acide sulfureux n'enlèvera que l'excès de la laque, qui ne se trouve pas fixée, et la nuance ne dégorgera plus. Quand l'on cherche à démonter une couleur par l'acide sulfureux dans la chambre à soufre, on obtient dans les teintures subséquentes des inégalités, si on est arrivé à éliminer une partie de la couleur de fond.

Tous les procédés indiqués jusqu'à présent sont inoffensifs et ont pour résultat d'éclaircir plus ou moins la marchandise. Mais il n'en est plus de même si l'on a recours à des agents plus énergiques, comme on le fait dans les fabriques de laine renaissance et les teintures de vêtements. La marchandise teinte est mise dans un bain bouillant d'acide chlorhydrique, sulfurique et surtout nitrique, aussi fort qu'on peut le prendre sans attaquer fortement la fibre. Pour les laines on emploie en plus des bains bouillants de savon, renfermant des carbonates alcalins et des alcalis caustiques, jusqu'à la limite de résistance de la fibre. Ces bains acides et alcalins arrivent à affaiblir et à détruire la laine, souvent avant la matière colorante.

Le procédé, par contre, permet de récupérer l'indigo des chiffons teints en bleu cuvé ; on les fait

bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à destruction complète de la fibre. L'indigo se dépose à l'état très divisé et peut être facilement recueilli.

Parmi les acides minéraux, le plus employé est l'acide nitrique, seul ou en mélange avec les acides chlorhydrique et sulfurique, surtout s'il s'agit de démonter des parties fortement teintes ou de faire de la laine renaissance. Mais on ne saurait, dans ce cas, parler d'une décoloration, car les colorants fixés sur la fibre et la fibre elle-même se nitrent et jaunissent fortement, et on ne pourrait teindre, par exemple, en violet ou en bleu.

Le traitement en bains alcalins bouillants exerce une action fâcheuse sur toutes les fibres, mais surtout sur les fibres animales. Leur structure est plus ou moins modifiée ; elles se feutrent et les tissus se rétrécissent, ce qui est surtout désavantageux dans le cas d'étoffes de vêtements finis. Les fibres végétales deviennent rèches et laineuses par les alcalis et sont affaiblies par les acides. Les chiffons de laine à carboniser avec l'acide nitrique sont d'abord, pour cette raison, nettoyés avec une solution chaude de sel de soude, qui enlève généralement une forte partie des colorants.

Quand on se sert de bains bouillants acides pour le démontage, on a constaté que leur action nuisible sur les fibres est grandement diminuée par l'introduction dans ces bains d'une notable proportion d'un sel neutre. On emploie naturellement les moins coûteux : sel marin, chlorure de calcium et de magnésium, sulfate de soude, etc. Bien que la fibre se trouve ainsi ménagée, les couleurs n'en sont pas moins attaquées par les acides ; on peut employer de ceux-ci 10 à 15 p. 100 du poids de la marchandise.

Un autre procédé, qui permet de diminuer la quantité d'acide, consiste à ajouter au bain acide un oxydant ou un réducteur. Parmi les premiers viennent en tête les bichromates de potasse et de soude ; on peut alors diminuer l'acide sulfurique et descendre de 5 p. 100 à 3 p. 100, et l'on n'en emploie pas plus ainsi que dans les teintures avec les colorants acides. On peut ajouter jusqu'à 9 p. 100 de bichromate, mais, en règle générale, on prend de 2 à 5 p. 100 de bichromate de soude, d'après l'intensité de la couleur à démonter.

Bien que ce procédé puisse s'appliquer au démontage du coton teint, on ne l'emploie que pour la laine. Il est pratique, rapide et attaque le moins la fibre de la laine, qui se comporte vis-à-vis des colorants comme de la laine mordancée en chrome.

Une addition de sulfate de cuivre au bain de démontage est aussi avantageuse. On n'ajoutera d'acide oxalique que si l'on a d'abord fait bouillir la marchandise longtemps avec de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique seuls, et seulement à la fin, ou mieux encore si l'on fait bouillir dans un bain frais avec bichromate et acide sulfurique. Les proportions suivantes sont très convenables :

4 p. 100 bichromate de soude.
4 — sulfate de cuivre.
4 — acide sulfurique à 66° B.

Après une ébullition d'une heure, le bleu cuvé lui-même est devenu moitié plus clair. Des teintures solides sur mordants perdent souvent encore plus, de sorte qu'en partant d'un mode foncé, par exemple, on peut obtenir un mode passablement clair, en tout cas un mode moyen. Quand la valeur des chiffons de laine à démonter comporte l'emploi de l'acide oxalique, il faut l'employer, au lieu de l'acide sulfurique, avec le bichromate. L'action destructrice pour les colorants et protectrice pour la fibre se trouvent augmentées. Pour reteindre, on emploiera surtout des couleurs de benzidine ayant les propriétés de couleurs pour mordants, comme le rouge d'anthracène, le rouge diamine, la chrysamine, et on teindra en bain renfermant un peu d'acide acétique.

Dans un certain nombre de cas, l'ébullition avec du bichromate et de l'acide sulfurique n'est pas le meilleur procédé pour la destruction des couleurs à mordants sur laine ; il faut avoir recours à l'ébullition avec l'acide sulfurique, additionné de divers corps. L'ébullition avec l'acide sulfurique et l'acide oxalique, comme on l'a vu, si elle ne décolore pas les teintures sur mordants, les rend pourtant plus claires.

On peut aussi ajouter de l'alun au bain d'acide sulfurique ou démonter avec acide chlorhydrique et sel d'étain. On emploie de ces sels, comme l'acide oxalique, jusqu'à 5 p. 100 du poids de la marchandise, et l'acide sulfurique ou chlorhydrique jusqu'à 3 p. 100. Ce n'est pas là, à proprement parler, un démontage, mais une transformation de la laque de chrome foncée en une laque d'étain ou d'alumine moins stable.

Ces derniers procédés sont aussi souvent employés pour détruire les teintures sur coton. On peut employer les bains chauds d'alun pour éclaircir ou enlever les teintures sur tannin. Un bain chaud de sel d'étain et d'acide chlorhydrique attaque énergiquement les azoïques diazotés ou formés directement sur la fibre.

Le chlorure de titane, d'un emploi récent, se comporte aussi comme un agent de démontage énergique. C'est un liquide bleu, riche en acide chlorhydrique et renfermant 20 p. 100 de chlorure de titane. Pour réduire et décolorer les colorants azoïques moyennement solides, il suffit d'en prendre 10 p. 100 du poids de la marchandise, mais c'est actuellement un des agents de démontage les plus chers. Il faut tenir compte aussi de ce que les sels de titane donnent avec l'acide tannique des titanates d'un jaune intense ; pour démonter des couleurs au tannin sur coton, ou dans le cas où le coton doit être mordancé en tannin, il faudra laisser de côté le chlorure de titane. On pourra l'employer dans les cas où l'on aura à reteindre en jaune peu vif.

Dans cette même catégorie de procédés de démontage se range celui qui consiste à détruire les teintures avec un bain chaud d'acide sulfurique ou chlorhydrique et de nitrite de soude. Il est connu depuis de longues années et s'employait autrefois passablement, surtout dans les teintures de vêtements en Autriche. Le procédé est bon, car il permet de détruire complètement beaucoup de teintures très solides, sans que la fibre en souffre, mais il présente l'inconvénient de donner naissance à un dégagement abondant de vapeurs nitreuses dangereuses.

Le démontage des teintures sur coton et sur laine, au moyen de bains chauds de savon et de sels de soude, est très employé, malgré les inconvénients qui ont été signalés plus haut, dans la teinture des vêtements. Les vêtements de laine à reteindre ont généralement été teints primitivement avec des couleurs d'aniline, en présence d'acide sulfurique. La fibre est décolorée par suite de la formation d'un sel de soude incolore, facilement soluble dans l'eau chaude et libère de la plus grande partie de la matière colorante. Le bain est incolore ou gris pâle.

En reteignant sur bain frais, avec addition d'acide acétique ou sulfurique, on voit la couleur primitive revenir en partie, mais l'étoffe reste toujours beaucoup plus pâle qu'elle n'était au début.

On ne doit jamais employer plus de 5 p. 100 de sel de soude et 2 p. 100 de bon savon, du poids de la laine. Si l'on veut opérer à 60-70°, on augmente la quantité de sel de soude jusqu'à 25 grammes par litre d'eau ; il est bon de faire au préalable un essai en petit. Certaines laines ne supportent pas ce traitement alcalin. Il faut toujours apporter la plus grande attention à la conduite du procédé, pour ne pas abîmer la marchandise qu'il faut nettoyer à fond à l'eau ou avec un acide. Les couleurs pour laine, qui se teignent avec acide acétique ou tirent sur mordants, ne peuvent être enlevées par ce procédé.

On peut encore, pour le démontage, utiliser tous les procédés de blanchiment. Le chlorure de chaux s'emploie beaucoup pour les teintures sur coton et donne des résultats excellents, en particulier avec les colorants soufrés, qui, à l'exception de quelques jaunes et bruns jaunes, ne sont pas solides au chlore. Ce caractère est si net qu'il permet de reconnaître cette classe de colorants. Avant de reteindre, il faut passer en acide et laver à fond, sinon on n'obtient pas de nuances égales. Dans le cas où l'on veut seulement éclaircir la nuance du colorant soufré, il suffit de renouveler en tout ou en partie le bain de teinture avec addition de sulfure de sodium.

La plupart des teintures obtenues avec les couleurs de benzidine ou les couleurs basiques se laissent complètement blanchir au chlore. Ce qui reste du colorant sur la fibre disparaît totalement ou en partie pour un passage en acide après le chlorage. Il existe des colorants sur coton, extraordinairement solides au chlore, en particulier beaucoup de jaunes, par exemple : les couleurs de benzidine, comme la chrysophénine, le jaune colombia, le jaune d'or, le jaune chloramine, ainsi que les jaunes rouille et au chrome; ce dernier devient beaucoup plus pâle à l'acidage. On peut encore citer comme solides au chlore le flavanthrène, l'indanthrène et le fuscanthrène. Les indigos chlorés de M. L. B. à nuance verdâtre sont aussi beaucoup plus solides au chlore que l'indigo ordinaire. La marque M. L. T devient, par un fort traitement au chlore, plus pâle, mais sans changer de nuance.

On ne craint pas non plus, dans certains cas, de démonter la laine au chlorure de chaux, mais il ne faut pas oublier que les laines ainsi décolorées ont acquis les propriétés des laines chlorées. Après chlorage, on passe à l'eau chaude.

Le démontage des bleus cuvés demande une mention spéciale : il est toujours lié à la récupération de l'indigo. Autrefois, on employait de l'oxyde stanneux ou du glucose avec de la soude caustique. En général, dans les teintureries en bleu cuvé, si l'on a une teinture en bleu foncé, qui doit seulement devenir un peu plus claire, on la passe simplement dans une cuve plus faible. Mais pour enlever à fond le bleu cuvé, il vaut mieux recourir à une dissolution alcaline d'hydrosulfite de soude ; dans tous les cas, on obtient des solutions d'indigo blanc et la marchandise devient considérablement plus claire. Les solutions d'indigo blanc sont utilisées pour récupérer l'indigo, ou servent à teindre de la marchandise fraîche. Le procédé est employé pour laine et pour coton.

Les procédés de blanchiment, qui mettent en œuvre l'eau oxygénée et le peroxyde de sodium, sont trop coûteux pour être appliqués au démontage des colorants. On ne les emploie que dans des cas particuliers, comme pour éclaircir des parties de soies trop foncées. L'effet obtenu est médiocre, eu égard à la grande quantité de peroxyde employé, mais ce procédé a l'avantage, même en solutions concentrées, de ne pas nuire à la fibre.

Il faut citer aussi le procédé au permanganate et à l'acide sulfureux. Ce dernier peut être remplacé par le bisulfite de soude, et, s'il s'agit de chiffons de laine à démonter, on l'emploie au bouillon, avec addition de 3 à 5 p. 100 d'acide oxalique. Le procédé s'applique à la laine et au coton. Bien que les résultats obtenus soient bons, le prix élevé du permanganate est un empêchement à ce qu'il soit employé d'une manière générale. Il faut employer des bains aussi courts que possible, renfermant 3 p. 100 de permanganate du poids de la marchandise, avec une quantité égale d'acide sulfurique. Après avoir manœuvré 1 heure sur bain froid, on entre la marchandise dans un bain de 10 p. 100 environ d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude en quantité correspondante ; pour enlever complètement l'oxyde de manganèse, il est bon de donner un second passage en sulfite et acide oxalique faibles.

Tous ces procédés de démontage sont distancés par celui à l'acide hydrosulfureux ou au moyen de ses sels, employés en bain acide. L'acide hydrosulfureux agit énergiquement sur toutes les teintures ; ni la laine, ni le coton ne sont attaqués, et ne deviennent ni jaunes, ni bruns, comme cela a lieu avec l'acide nitrique ou les bichromates.

Il n'y a pas de colorant artificiel qui résiste à son action réductrice. Les colorants azoïques et polyazoïques les plus solides, comme la sulfocyanine, le noir diamant, sont complètement détruits par lui. Le noir diamant, qui ne devient qu'un peu plus pâle par le permanganate et le bisulfite de soude, ou par l'eau oxygénée et un alcali, est complètement décoloré par un seul passage en acide hydrosulfureux et converti en un gris jaunâtre sale. Des colorants fréquemment employés pour la teinture de la laine, comme la sulfocyanine, le noir naphtol, le noir naphtylamine, le noir brillant, etc., ne peuvent être éliminés de la fibre par aucun autre procédé; c'est tout au plus s'ils deviennent un peu plus pâles.

La pratique du procédé est très simple. Le tissu à démonter est introduit dans un bain suffisamment concentré, froid ou tiède, d'acide hydrosulfureux et y reste jusqu'à ce qu'il soit devenu assez pâle pour pouvoir être reteint. Il faut pour cela un contact de 2 à 4 heures en général, mais, dans les cas difficiles, on peut laisser le tissu dans le bain toute une nuit. Vers la fin de l'opération, l'action du réactif est légèrement augmentée en chauffant convenablement.

Bien que l'acide hydrosulfureux et ses sels, même en solutions étendues, se décomposent facilement à l'ébullition, on préfère dans la pratique employer des bains plus faibles, mais très chauds. A la fin de l'opération tout l'hydrosulfite est décomposé et il n'y a pas à conserver les bains, comme c'est le cas si l'on se sert de bains froids et concentrés d'hydrosulfite.

L'hydrosulfite de soude se prépare facilement avec le bisulfite de soude et le zinc. Son prix assez élevé fait que, malgré ses avantages incontestables pour le démontage, son emploi n'est pas avantageux pour les chiffons de laine, au lieu de l'acide nitrique géné-

ralement employé. Comme on passe d'abord la marchandise en bain chaud de sel de soude, qui élimine une grande partie du colorant, l'emploi de l'hydrosulfite n'est pas pourtant beaucoup plus coûteux. S'il s'agit de produire sur de la laine de choix des nuances pâles, et surtout plus pâles que la nuance primitive, l'emploi de l'hydrosulfite n'est pas à rejeter.

Le démontage avec l'hydrosulfite fraîchement préparé, et d'une manière rationnelle, est certainement moins coûteux qu'avec les produits comme l'hyraldite A et l'hydrosulfite NF. Si l'on compare l'action de ces corps avec celle de l'hydrosullite préparé directement, au point de vue des prix, on trouve que ce dernier est plus avantageux, car l'emploi de l'acide acétique (11 p. 100 pour 10 p. 100 d'hyraldite), indiqué par la maison Cassela, renchérit beaucoup l'emploi de l'hyraldite.

Pour les teintures des vêtements et de la laine renaissance, ces produits ne sauraient être employés. Tout au plus pourraient-ils servir, dans la teinture des pièces, à corriger des nuances venues trop foncées.

La marchandise coton peut être démontée avec le même succès et par les mêmes procédés que la laine, au moyen de l'hydrosulfite. Par exemple, le noir d'aniline d'oxydation, si résistant, est complètement réduit par lui. Les azoïques diazotés ou les azoïques faits directement sur fibre, comme le rouge de paranitraniline, sont enlevés presque complètement. Mais le procédé est surtout recommandable pour les colorants soufrés; le coton est complètement décoloré, mais le colorant par le lavage de la marchandise se réoxyde en grande partie. Il est à remarquer que le coton traité par l'hydrosulfite, bien qu'il ne soit nullement attaqué, se reteint beaucoup moins facilement que le coton non traité.

R.

IMPRESSION

Sur un fond rouge diazo, réservant une surimpression noire (1), par MM. L. BLOCH et E. ZEIDLER.

Il y aura dix années, tantôt, que l'on commençait à s'occuper des diazo rouges, rongés sur indigo. On avait constaté que le diazo de la paranitraniline supportait l'action de l'acide chromique et, partant de là, MM. Elbers, Frey, Kurz, Grosheintz avaient produit l'article rouge rongeant sur indigo, en asssociant le diazo en question avec le chromate alcalin, pour passer ensuite en cuve acide. — Cette résistance du rouge paranitradiazobenzène nous avait suggéré l'idée d'ajouter du chromate au rouge habituel imprimé sur tissu préparé en β-naphtol, et de le supprimer avec une couleur se développant sur naphtol et se détruisant ensuite par l'acide chromique qui se forme au passage en bain acide.

Nous nous servions pour cet article d'un noir composé d'un mélange de bleu de dianisidine sans cuivre et de brun de benzidine. Cette couleur noire coupée de manière à donner un effet suffisamment foncé, sans toutefois avoir un noir profond.

Tout autre noir existant dans l'industrie sous le nom de noir diazo, noir azophore, etc., se trouve dans le même cas, et pourrait servir identiquement.

(1) *Bulletin Soc. ind. de Mulhouse*, p. 229.

Voici quelques détails sur cette fabrication :

Préparer en *Mordant RS*
2 kg. 500 β-naphtol *R*
2 kg. 500 *Na OH* 40° B.
2 kg. 500 huile pour rouge
eau
mettre à 100 litres.

Imprimer le fond *rouge AZII*
10 kilos diazo *AZ*
10 kilos épaississant *P*
Diazo AZ
2 kg., 640 rouge azophore
9 l.,— d'eau
1 kg. 200 *Na OH* 22° B., mettre à
10 litres

Épaississant P
2 kg. *Na* 2 Cr_2 O_7
1 kg. d'eau
7 kg. épaississant *F*
10 kg.

Épaississant F
25 kg. 500 de farine
30 litres d'eau
30 litres acide acétique à 5°,5
30 litres eau d'adragante à 60 grammes par litre
100 litres.

Le rouge *AZII* est à 100 grammes de bichromate de soude par litre de couleur, et c'est la bonne proportion. Surimprimer un noir diazo coupé à point, passer en bain acide rongeant l'indigo, à 50° C., laver et savonner.

APPRÊTS

Apprêt à base de gomme Tragasol (1)

Tragasol est le nom qu'on donne à une gomme destinée à l'apprêt et au finissage des matières textiles, et qui est fabriquée par la Société « The Gum Tragasol Supply C° », à Hooton, près Chester (Angleterre). Cette gomme, extraite des amandes du caroubier, est obtenue par des procédés coûteux de broyage et d'extraction ; elle est épaisse, presque transparente et neutre ; elle est sans odeur à l'exception de la marque et on a ajouté un peu d'acide carbolique comme préservatif.

L'analyse suivante des amandes du caroubier par MM. Norman Tate et C° montre que la matière brute ne contient pas d'amidon ou autre produit similaire employé comme apprêt :

Huile	0,58	pour 100.
Matières albumineuses . . .	3,29	—
Mucilage, gommes, etc . . .	72,05	—
Fibres ligneuses	7,18	—
Cendre.	1,56	—
Humidité	15,34	—

Il y a maintenant quatre ans que la Tragasol se trouve sur le marché, et l'accroissement continu de son emploi, en Europe et en Amérique, dans l'industrie textile prouve sa grande valeur.

Apprêt des fils de chaîne. — Pour l'apprêt des fils de chaîne, la gomme Tragasol, convenablement préparée et mélangée avec de l'amidon, de la fécule, etc., donne non seulement des résultats préfé-

(1) *Revue du blanchiment et de l'apprêt.*

rables à ceux obtenus avec les apprêts ordinaires, mais encore fournit une qualité d'apprêt à laquelle on n'était pas parvenu.

1. — Un mélange plus parfait qui ne se désagrège pas, ne devient pas acide, ne forme pas une pellicule épaisse sur la surface lorsqu'il est préparé, d'où économie et meilleur effet. Pas de décomposition et pas de fermentation.

2. — Ce produit est parfaitement neutre et il se conserve parfaitement après finissage, même si l'apprêt est très délicat.

3. — Appliqué aux fils écrus ou blanchis, la gomme Tragasol étant parfaitement claire et transparente ne change en rien leur couleur ou leur teinte ; elle augmente leur brillant et leur soyeux.

4. — Cette gomme est pratiquement indestructible, et elle reste adhérente sur le fil après séchage sur cylindres ou dans des chambres chaudes.

5. — Tragasol concourt à donner le toucher désiré, à savoir, plein, doux, moelleux, raide ou tout autre. Elle garnit ou gonfle considérablement le fil, et, en conséquence, elle a une valeur pour obtenir un bon garnissage des tissus.

6. — Pour un apprêt lourd, Tragasol est indispensable pour lier le kaolin, le sulfate de chaux, le gypse, etc.

Nous donnons ici un certain nombre de témoignages montrant l'accroissement de résistance à la tension dû à l'emploi de la gomme Tragasol. Plusieurs de ceux-ci viennent de la Chambre de Commerce de Manchester, et les originaux sont à la disposition des personnes qui désirent les consulter.

La Tragasol augmente la force des fils dans une proportion considérable et en même temps conserve dans une grande étendue l'élasticité naturelle des fils.

D'après ces renseignements, on voit que la Tragasol constitue un apprêt parfait en lui-même et dans certains cas peut être employée seule. Toutefois, dans la plupart des cas, elle est employée en combinaison avec la fécule, l'amidon, le kaolin, etc., suivant les nécessiets, charge et toucher.

Le point principal à rappeler est que les meilleurs résultats sont obtenus si chaque ingrédient est préparé et mélangé suivant les besoins spéciaux. Il est important de conserver le plus de simplicité possible dans les mélanges d'apprêt, et la multiplicité des ingrédients ne se fait qu'au détriment des tissus et du finissage.

Méthode de dissolution et d'application de la gomme Tragasol. — Pour l'apprêt des fils de chaîne, la gomme Tragasol est généralement dissoute dans un poids égal d'eau et on l'ajoute à l'apprêt d'amidon lorsque ce dernier a été cuit.

Pour les apprêts lourds, la gomme dissoute peut être ajoutée au kaolin juste après que la cuisson de ce dernier produit est terminée, et après agitation la mixture de kaolin et de gomme peut être ajoutée au reste du mélange.

Pour dissoudre 50 kilogrammes de gomme dans 50 litres d'eau, mettez la gomme dans un mélangeur muni de bons agitateurs tournant à 40-50 tours par minute. Agitez la gomme pendant une heure jusqu'à ce qu'elle devienne plastique. Alors, pendant que l'agitateur continue à marcher, faites couler graduellement (de préférence par un robinet) 50 litres d'eau froide. Cette eau s'incorpore à la gomme et on a un mélange sirupeux exempt de grumeaux. La gomme est maintenant prête pour être mélangée avec l'apprêt d'amidon ou le kaolin.

Pour un apprêt lourd, il est important de noter que si on fait usage de 50 kilogrammes de gomme dissous dans 50 litres d'eau, il faut mettre au moins 75 litres d'eau dans le mélange de fécule et de kaolin ; alors on aura une bonne charge des tissus.

Tragasol peut aussi être dissoute dans de l'eau chaude, mais une récente expérience a montré que la dissolution dans l'eau froide est préférable.

Par exemple, pour dissoudre la gomme dans l'eau chaude, mettez dans un mélangeur muni d'agitateurs et d'un serpentin à vapeur 25 litres d'eau ; introduisez la vapeur et ajoutez 50 kilogrammes de gomme. Dès qu'il y a ébullition, arrêtez la vapeur et continuez à faire tourner les agitateurs pendant une demi-heure. La gomme sera alors dissoute et coule sans grumeaux comme de la glycérine.

Pour l'apprêt des fils de chaîne, il faut tenir compte de tant de considérations qu'il est impossible d'indiquer une proportion quelconque de gomme qui puisse satisfaire à tous les besoins. Les recettes suivantes donnent quelques proportions convenables.

N° 1. — Pour donner 8 à 9 p. 100, mettez les proportions suivantes :

Farine	40 kilogr.
Tragasol	35 —
Suif	1-2 —
Eau	480 litres.

On procédera comme suit :

Travaillez séparément 35 kilogrammes de gomme dans un mélangeur pendant une heure, et alors, en continuant l'agitation, faites couler graduellement 35 litres d'eau froide qui sera absorbée ; il en résultera une mixture sans grumeaux et sirupeuse.

L'amidon est délayé avec 445 litres d'eau, que l'on chauffe jusqu'à épaississement, et alors on fait couler la gomme dedans.

N° 2. — Pour donner 15 p. 100 :

Farine ou amidon	50 kilogr.
Tragasol	50 —
Kaolin	20 —
Huile ou suif	2-3 —
Eau	600 litres

N° 3. — Pour donner 20 p. 100 :

Farine	30 kilogr.
Tragasol	30 —
Kaolin	30 —
Huile ou suif	2-3 —
Eau	300 litres.

N° 4. — Pour donner 40 p. 100 :

Farine	50 kilogr.
Tragasol	50 —
Kaolin	100 —
Suif	5 —
Chlorure de magnesium (*par litre*, 1 *gr.* 25)	15 litres.
Chlorure de zinc (*par litre*, 1 *gr.* 5)	10 —
Eau	100 —

N° 5. — Pour donner 100 p. 100 :

Farine	280 kilogr.
Tragasol	75 —
Kaolin	670 —
Graisse	75 —
Chlorure de magnésium (1,25)	110 litres
Chlorure de zinc (1,5)	45 —

Finissage. — Pour le finissage, la gomme Tragasol est un agent de grande valeur, parce qu'elle ser-

à lier l'amidon, le kaolin, etc., avec les textiles, mieux que toute autre matière connue : elle est employée pour les finissages légers, elle donne divers finissages spéciaux et un toucher remarquable aux tissus.

Tragasol est un produit de valeur pour l'apprêt des dentelles et dans le traitement de la bonneterie : elle donne plus de main sans faire le craquant dû à l'amidon.

Dans le finissage, la gomme est généralement mélangée en diverses proportions avec l'amidon, la fécule, etc., et pour cela elle est dissoute et mélangée comme cela a été décrit plus haut.

Il est impossible de donner une règle fixe indiquant la consistance à laquelle la gomme doit être employée dans chaque cas particulier, mais lorsque la gomme est déjà dissoute dans un poids égal d'eau, il sera facile de la diluer suivant les besoins. Il faut agiter le mélange après chaque nouvelle addition d'eau et il faut avoir soin chaque fois de ne pas mettre un volume d'eau dépassant celui du mélange existant.

Les exigences des apprêteurs sont si variables qu'il est impossible d'indiquer une proportion générale de Tragasol répondant à toutes les espèces de besoin, et les recettes indiquées sont seulement données à titre d'exemple.

NUMÉRO 1 :

Amidon	1 kilogr.
Eau	10 kilogr.
Tragasol	1 litre.
Eau	1 litre.

NUMÉRO 2 :

Amidon	1 kilog.
Eau	10 kilogr.
Tragasol	1 kilogr.
Eau	1 litre.
Kaolin	1-3 kilogr.

(Suivant la charge requise.)

Impression du calicot. — Dans l'impression du calicot, il faut noter que la gomme Tragasol ne se mélange pas avec l'acide tannique, les extraits de tannin, et est rendue insoluble par le borax et l'acide borique.

En plus de son emploi pour l'apprêt et du finissage des cotons, la gomme Tragasol trouve encore son application dans beaucoup d'industries analogues, et elle est maintenant employée avec avantage par les fabricants et apprêteurs d'étoffes de lin, de soie et de laine, fils plats et fils retors, vêtements imperméables, vêtements pour marins, toiles goudronnées, linoléum, passementeries, essuie-mains et tapis.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

BLANCHIMENT ET TEINTURE

Procédé de blanchiment [*E. Ringenbach*] (Add. 5950 du 10 février-27 juil. 1906, au B. F. 353113).

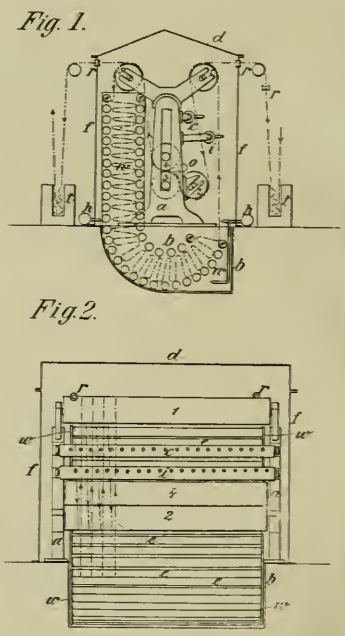
La présente modification consiste, en ce qu'on dispose, dans la série d'appareils, un appareil de cuisson, qui n'interrompt pas la circulation continue du lot à blanchir, mais qui en opère la cuisson et le vaporisage pendant la circulation, et permet ainsi d'appliquer le procédé, d'un seul trait, depuis le grillage jusqu'au séchage.

Pour faire circuler le lot à blanchir, on emploie l'appareil typique, décrit au brevet principal, ou un autre appareil de disposition semblable. Pour contenir le lot à blanchir, on fait usage d'une boîte en lattes ; la fermeture extérieure de l'appareil de cuisson consiste en une caisse formée par les parois *f* et par le couvercle *d*.

Le lot à blanchir entre dans l'appareil de cuisson par un œil *r*, disposé dans la paroi de devant de la caisse ; il passe sur le cylindre *1*, traverse le râteau ou peigne *i*, et arrive sur les cylindres *2*, *3*, *4* et *5* dans la boîte en lattes, dont les lattes *e* ont de préférence un profil rond et peuvent tourner afin que le lot à blanchir ne puisse pas rester accroché aux lattes. Devant le montant *a*, le lot à blanchir sort de la boîte en lattes pour continuer sa circulation par le râteau *i*, sur le cylindre *1* et plus loin pour sortir finalement de l'appareil de cuisson par un œil *r* disposé dans la paroi postérieure de la caisse.

La boîte en lattes est formée par les parois latérales *w* et par des lattes *e* disposées dans ces parois. La forme de la boîte en lattes peut varier à volonté, pourvu qu'elle puisse contenir une quantité suffisante du lot à blanchir pour que celui-ci puisse entièrement subir la cuisson.

La vapeur arrive de la conduite *h* par des tuyères



Appareil à blanchir

Fig. 1, vue de côté ; Fig. 2, vue de face.

dans l'appareil de cuisson. Une conduite *o* permet aussi de faire arriver de la lessive chaude sur la marchandise à blanchir.

Machine à teindre les fusées, cannettes, bobines croisées [*Stê Wansleben*] (B. F. 363079, 8 fév.-20 juil. 1906).

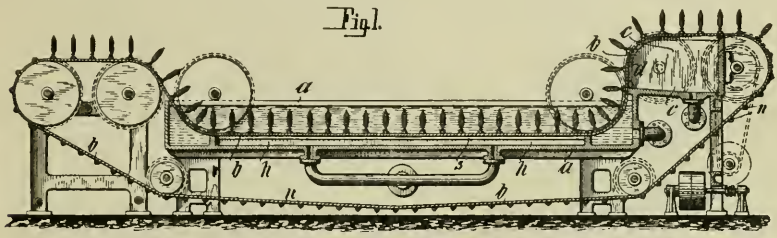
En teignant les fusées, cannettes, bobines croisées et autres en indigo et en couleurs de la même nature, il est très important d'aspirer fortement le liquide des cannettes, etc., le plus possible, aussitôt après leur sortie du bain tinctorial, et cela en partie pour en enlever la teinture en excès et en partie pour développer la couleur par l'air atmosphérique, car en séjournant longtemps à l'état humide, hors du bain, les cannettes deviennent mouchetées et d'une teinte inégale. C'est pourquoi l'on a déjà proposé d'adopter, à cet effet, divers appareils de teinture permettant d'aspirer immédiatement l'excédent de liquide.

Pour arriver à ce résultat, l'auteur emploie un tablier sans fin comme support pour les cannettes à traiter, et l'on fait passer ce tablier, qui est pourvu de douilles pour recevoir les broches, au-dessus des chambres d'aspiration établies pour le liquide tinctorial et pour l'air sec.

Le tablier facilite l'embrochage des bobines, évite les secousses qui feraient tomber celles-ci, et assure une étanchéité suffisante pour les chambres à liquide.

Dans le tablier sans fin *b*, sont fixées des douilles ou tétines convenables *n*, destinées à recevoir les broches portant les cannettes ou bobines.

Ce tablier passe à travers un bac de teinture *a* dont le fond est constitué par une chambre *h*, qui est pourvue de fentes *s*, *s* au côté supérieur, au-dessus duquel glisse le tablier, qui établit l'étan-



Machine à teindre les cannettes, bobines croisées etc. Fig. 1, coupe longitudinale.

chéité entre le liquide contenu dans le bac et le fond creux. Ce fond et le bac ne communiquent donc entre eux que par les tétines et les fentes qui coïncident, comme position, avec ces dernières. On relie une pompe aspirante au fond creux, au moyen de laquelle on aspire le liquide tinctorial à

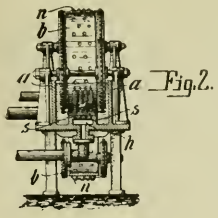


Fig. 2, coupe transversale.

travers les cannettes, etc., embrochées dans les tétines. Le liquide ainsi aspiré retourne en des points convenables dans le bac.

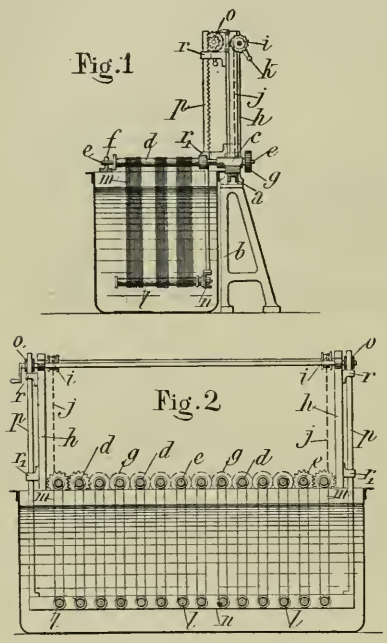
Le tablier sans fin est enchâssé dans des chaînes qui passent sur des roues dentées et guident ainsi le tablier. Un peu avant que les cannettes, etc., ne sortent du bain de teinture, le tablier glisse à la surface *d* (également pourvue de fentes) d'un second corps creux *c* qui est mis en communication avec une pompe pneumatique. Dès qu'une tétine avec la cannette embrochée arrive à la fente, l'aspiration commence, et celle-ci est terminée dès que la tétine est arrivée à l'extrémité de la fente ; on retire ici les cannettes, avec les broches, hors des tétines et on les enlève, et l'on embroche de nouvelles cannettes à l'autre extrémité du bac. La longueur du bac de teinture et de la chambre pneumatique sera déterminée d'après la durée du passage au bain nécessaire pour obtenir une bonne teinture.

Lissage mécanique pour toutes opérations de teinture [*A. T. Dumas et M. Eminet*] (B. F. 361454, 10 mai 1905-17 juillet 1906).

Le mécanisme de lissage est entièrement indépendant de la barque, il peut être transporté d'une barque à une autre, de même que les barques peuvent être changées sous le même appareil restant fixe.

L'appareil se compose d'un bâti *b*, supportant à hauteur du bord de la barque une longrine *a* régnant extérieurement sur toute la longueur de cette barque. Le long de cette longrine, sont fixés des paliers allongés *c*, dans lesquels tournent des arbres *e* parallèles et équidistants, servant d'axes aux tubes cylindriques *d*, remplaçant les bâtons de lissage et recevant les matteaux *m*. Ces axes sont supportés, à l'extrémité opposée aux paliers, par une crémaillère en fer à T *f*, posée simplement sur les bords de la barque. En dehors des paliers *c*, les axes *e* portent des pignons *g* engrenant ensemble d'un bout à l'autre de la barque. Les bâtis *b* portent aux deux bouts de la barque des glissières verticales *h*, dans lesquelles coulissent les extrémités de la longrine *a*, qui peut ainsi s'élever avec les cylindres *d* et les matteaux qui y sont suspendus ; cette

manœuvre s'effectue au moyen d'un treuil *i* placé à la partie supérieure des glissières *h*, relié à la longrine par deux chaînes *j* et actionné par une manivelle *k*. A l'intérieur de la barque, au-dessous de chacun des cylindres *d*, sont disposés d'autres cylindres tubulaires *l* tournant tous sur des axes solidement fixés à une longrine *n*, qui peut monter et descendre indépendamment de la longrine *a* au moyen de deux crémaillères *p*, actionnées par des pignons *o* tournant dans des supports fixés aux glissières *h* ; les crémaillères sont elles-mêmes guidées par des guides *r*, r_1 fixés à ces glissières. Le guide inférieur r_1 peut recevoir un mouvement alternatif dans le sens transversal à la barque, ce mouvement obtenu par cames ou excentriques est



Appareil pour lisser.

Fig. 1, coupe transversale d'une barque munie du dispositif ; fig. 2, coupe longitudinale.

transmis aux cylindres *l* pour faciliter la pénétration du bain entre les fils.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant :

Après avoir élevé à hauteur convenable les cylindres *d* et *l*, on y place les matteaux *m* et on redescend le tout dans la barque jusqu'à ce que les cylindres supérieurs *d* reposent par leurs axes sur la crémaillère *f*. On donne alors aux matteaux la tension voulue, en faisant descendre seuls les cylindres inférieurs *l*, et au moyen d'une manivelle placée sur l'un des axes *e* on met tous les matteaux en mouvement. On peut aussi pendant l'opération tendre et dresser les matteaux en agissant sur les cylindres *l*. Après l'opération, on relève d'abord les cylindres inférieurs *l*, puis les cylindres supérieurs *d* jusqu'à ce que l'on puisse retirer les matteaux.

Appareil pour teindre les tissus [*E. A. F. Zillessen*] (B. F. 363366, 17 février-30 juillet 1906).

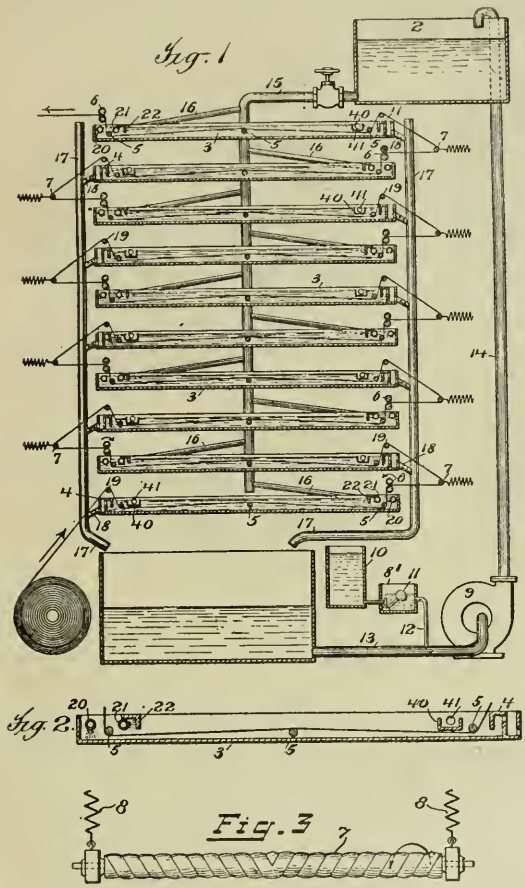
Les baquets 3 sont superposés au-dessus d'un réservoir collecteur 1 et à un niveau inférieur à celui du réservoir d'alimentation 2. Les réservoirs 1 et 2 sont reliés par des tuyaux 13 et 14, eux-mêmes reliés par une pompe 9. Du réservoir 2 part de préférence un seul tuyau d'alimentation 15, sur lequel sont branchés, à des intervalles appropriés, des tuyaux 16 ; chacun de ces tuyaux 16 conduit de préférence aux côtés opposés des baquets adjacents. Le tuyau 16 aboutissant à chaque baquet conduit à deux ouvertures d'entrée, ou tuyaux 20, 21 ; le tuyau 20 s'étend en travers du baquet et il est pourvu dans toute sa longueur d'ouvertures qui permettent au liquide de passer dans le baquet. Ce tuyau est logé d'un côté de la ligne du trajet du tissu, tandis que le tuyau 21 est logé sur le côté opposé de ligne du trajet du tissu et en position adjacente à une plaque de renvoi 22, contre laquelle le liquide peut être projeté depuis des ouvertures similaires du tuyau et en travers du baquet. Chaque baquet 3 est de préférence muni d'une plaque de renvoi 4 située près d'une de ses extrémités. Cette plaque peut affecter la forme d'un U renversé avec une ouverture près de son extrémité supérieure, ce qui force le liquide qui déborde à travers lesdites ouvertures à venir directement du fond du baquet. Près de cette plaque 4 se trouve un tuyau de sortie 18, relié au tuyau ou aux tuyaux 17 qui déversent leur contenu dans le réservoir collecteur 1. D'un côté de la plaque de renvoi se trouve une auge 40, qui s'étend en travers du baquet et qui est reliée par un tuyau 41 à un tuyau 17. Cette seconde ouverture de l'auge est destinée à recevoir le liquide depuis l'extrême sommet de la mixture pour le conduire au réservoir 1.

Des rouleaux conducteurs 5 sont logés à l'intérieur des baquets, pour supporter et maintenir le tissu au-dessus du fond du baquet ; des rouleaux extracteurs 6 (qu'il est préférable d'employer aussi pour tirer le tissu à travers les baquets) sont logés à une extrémité de chaque baquet pour exprimer le surplus de la teinture quand le tissu émerge du baquet. Un rouleau 19 peut être logé à l'extrémité du baquet du côté opposé au rouleau 55. Des rouleaux de tension 7, dont chacun est pourvu d'un ressort 8 et de préférence construit dans la forme indiquée par la fig. 3 pour étaler le tissu dans le sens latéral, sont placés à l'extrémité de chaque baquet, dans le but d'obvier au relâchement du tissu.

C'est sur un point approprié du système de circulation établi entre les tuyaux et les réservoirs qu'il est préférable de loger le dispositif pour insérer la substance colorante dans le bain. Dans ce but, on choisit un des tuyaux 14 et on amène la substance colorante par un tuyau 12 partant d'une chambre auxiliaire 8' ayant une soupape à flotteur 11 contrôlant une ouverture d'un récipient 10. Ce récipient contient une substance colorante à un haut degré de concentration, de préférence sous forme de liquide. Par suite de l'insertion au point indiqué, la pompe d'alimentation 9 sert uniquement à mélanger intimement cette substance au bain de teinture. Au moyen de la soupape à flotteur, la pression

uniforme du liquide est maintenue dans la chambre auxiliaire, en sorte que la substance colorante est uniformément introduite dans le système.

Dans la pratique, on commence par amener aux baquets et aux réservoirs un bain de teinture en quantité et de densité suffisantes, puis on fait passer une extrémité d'un rouleau de tissu successivement à travers les baquets comme suit : d'abord par-dessus le rouleau 19 du baquet inférieur, puis sous le rouleau 5 à gauche du baquet, sur le rouleau central 5 et sous le rouleau gauche 6, puis aux rouleaux compresseurs et sur le rouleau de tension 7, au rouleau 19 du baquet situé immédiatement au-dessus à travers lequel le tissu passe en sens inverse. En conséquence, la direction change au fur et à mesure que le tissu passe à travers les baquets adjacents; dans l'exemple représenté, ces baquets reçoivent le bain de teinture à l'extrémité opposée à l'entrée du tissu. Le liquide est admis sur les deux côtés du tissu et, pour ainsi dire, en travers de l'entière largeur du baquet. Le liquide s'écoule depuis le tissu, après que la substance colorante en a été éliminée dans une proportion considérable, depuis les côtés opposés du tissu ; l'une des sorties est à l'extrême surface supérieure de la solution et l'autre sortie prend la solution à l'extrême fond du baquet. Le bain de teinture dont la substance colorante a été partiellement éliminée est renforcée quand il passe à travers le tuyau 13 par l'injection d'une addition de substance colorante qui y est intimement mélangée dans la pompe 9 qui l'amène au réservoir 2, d'où il est distribué aux divers baquets.



Appareil pour teindre les tissus.
Fig. 1, coupe ; fig. 2, coupe d'un baquet à grande échelle ; fig. 3, rouleau de tension.

BOIS. — **Procédé de teinture des bois** [*M. Grünhut*] (B. F. 362997, 5 fév.-18 juil. 1906).

On fait pénétrer dans le bois, sous pression, des produits chimiques qui réagissent l'un sur l'autre en produisant la couleur désirée.

Ex. : Pour un brun rougeâtre, on prendra 150 grammes de sulfocyanate de potassium, dans 50 litres d'eau chaude que l'on injectera. Puis 7 à 8 heures après, on injectera 140 grammes de chlorure de fer dans 50 litres d'eau. Pour un gris, on prendra pyrogallique et chlorure de fer.

Dispositif pour l'impression des tissus à la planche en plusieurs couleurs [*E. Gamby*] (B. F. 363977, 8 mars-11 août 1906).

La planche comporte un plateau *a* (fig. 1 et 2) sous lequel est fixé, à l'aide de vis, un réseau de cloisons verticales *b* réunies par une grille horizontale ou plaque perforée *c*. Les cloisons *b* suivent les contours du dessin et déterminent, au-dessus et au-dessous de la plaque *c*, des compartiments correspondant aux diverses parties du dessin teintées de couleurs différentes.

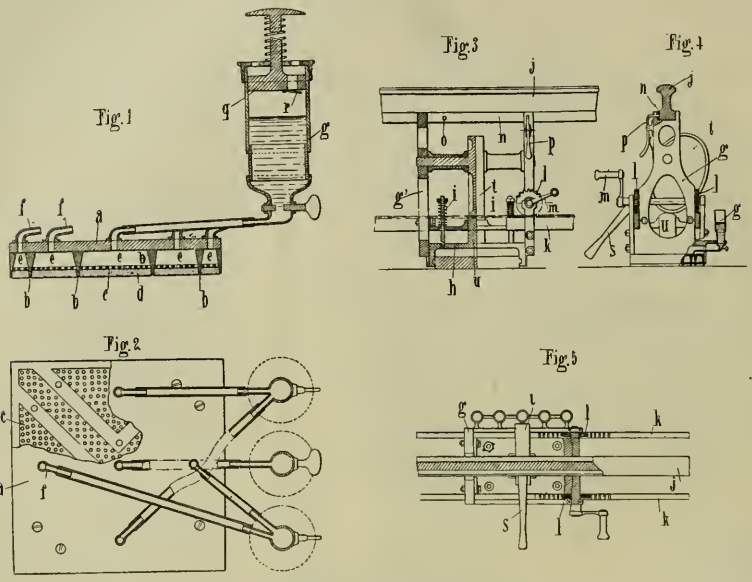
Les parties au-dessous de la plaque *c* reçoivent chacune une plaque de feutre *d* débordant les cloisons *b*, ainsi qu'il est représenté figure 1 des dessins annexés ; les plaques de feutre *d* constituent la surface de contact de la planche avec le tissu. Les compartiments *e* réservés entre les cloisons *b* d'une part et la plaque perforée *c* et le plateau *a*, d'autre part, portent chacun, en face d'une ouverture pratiquée dans le plateau *a*, un ajustage *f* qui permet de le relier à celui des réservoirs *g* dans lequel est la couleur convenable.

La planche qui vient d'être décrite est fixée de façon amovible sous le bâti *g'* (fig. 3, 4 et 5). La pièce *h*, qui supporte directement la planche ainsi que les récipients à couleurs *g*, est sollicitée de bas

en haut par des ressorts *i*, de sorte que le bâti *g'* peut se déplacer latéralement, guidé par un guide *j* et porté par des crémaillères, par la rotation des pignons *l* mus à l'aide d'une manivelle *m*.

L'impression d'une bande de tissu s'opérant par déplacement successif de la planche, il est donc nécessaire de régler ces déplacements de façon à obtenir le raccordement exact des parties imprimées. A cet effet, une réglette *n* est fixée sur le guide *j*, et cette réglette porte des trous *o* convenablement espacés, dans lesquels on introduit, après chaque déplacement du bâti *g'*, une sorte de verrou *p*. Une réglette *n*, portant des trous dont l'écartement correspond à la longueur d'une certaine planche, peut être facilement remplacée par une autre réglette dans laquelle sont pratiqués des trous dont l'écartement est en rapport avec la planche d'un autre dessin.

Les récipients à couleurs sont constitués chacun



Dispositif pour impression à la planche.
Fig. 1, coupe d'une planche ; fig. 2, plan ; fig. 3, élévation du dispositif ; fig. 4, élévation ; fig. 5, plan.

par un cylindre dans lequel peut se déplacer un piston *q* (fig. 1). Ce piston porte un clapet *r* s'ouvrant du dehors en dedans, de sorte que, quel que soit le niveau de la couleur qui existe à l'intérieur du cylindre, l'abaissement dudit piston, que l'on peut obtenir en agissant sur sa tige, a pour effet de chasser la couleur dans la capacité *e* correspondante.

Procédé de fabrication d'une étoffe imperméable et lavable, imitant le velours [*F. E. Keffel et E. Meinel*] (B. F. 363307, 15 fév.-26 juil. 1906).

Sur un côté du tissu enduit d'une substance agglutinante on saupoudre une poudre composée de velours ou de soie finement divisés.

PRODUITS CHIMIQUES

Organiques.

CAMPHRE ET SES DÉRIVÉS. — **Procédé de préparation du camphre par l'isobornéol.** [*C.-F. Bœhringer*] (B. F. 352888, 31 mars 1905, 23 août 1905).

Ex. : On fait dissoudre 15 kg. 4 d'isobornéol dans 16 kilogrammes de benzine et, à la température ordinaire, on agite cette dissolution avec une solution de 7 kg. 1 de chlore dans 900 litres d'eau ; après un court laps de temps, le chlore se trouve absorbé.

En laissant reposer la solution benzènique, du camphre se sépare et alors il ne reste plus qu'à l'enlever de dessus la couche d'eau.

Le rendement est pour ainsi dire quantitatif.

1re add. 4663. 1er avril 1905. 2e add. 6208, 24 avril, 21 sept. 1906.

Au lieu de partir de l'isobornéol, on part du bornéol. Le camphre obtenu ne renferme pas plus de 0,1 à 0,2 p. 100 de chlore.

Procédé pour la préparation directe des éthers de l'isobornéol au moyen du chlorhydrate ou du bromhydrate de pinène. [*Chem. Fab. Heyden*] (B. F. 365814, 1er mai, 18 septembre 1906).

Ex. 1 : 172 parties de chlorhydrate de pinène, 500 parties d'acide formique 98 p. 100, 45 parties d'oxyde de zinc sont chauffées ensemble au réfrigérant à reflux. Le formiate de zinc qui se forme au début, et qui est insoluble dans l'excès d'acide formique, passe rapidement en solution par l'ébullition.

Après une heure, l'opération est achevée. On verse dans l'eau, on sépare l'huile qui surnage, on lave cette huile à l'eau et avec une solution de carbonate de soude, et on la distille dans le vide. La majeure partie du produit distillé est du formiate d'isobornyle, présentant les propriétés bien connues.

Ex. 2 : 172 parties de chlorhydrate de pinène, 500 parties d'acide acétique cristallisable, 45 parties d'oxyde de zinc sont mises, pendant 20 heures, à digérer au bain-marie, puis bouillir à la température d'ébullition et traitées comme il est dit dans l'exemple 1. On obtient de l'acétate d'isobornyle présentant les propriétés bien connues de ce corps.

Production d'éthers de bornyle et d'isobornyle. [*Badische*] (B. F. 364444, 20 mai-12 août 1906).

Ex. 1 : Faire bouillir au réfrigérant à reflux, pendant environ trois heures, 100 kilogrammes chlorhydrate de pinène solide, 54 kilogrammes acétate de zinc, 150 kilogrammes acide acétique cristallisable, laisser refroidir peu à peu et abandonner quelque temps ; distiller l'acide acétique dans le vide, laver le résidu à l'eau et rectifier. Le mélange des acétates passe, sous environ 12 millimètres de pression, vers 102-105° et donne, saponifié, les alcools correspondants.

On opérera de façon analogue si l'on remplace l'acide acétique cristallisable par de l'acide concentré ; si l'on se sert d'acide acétique à 80 p. 100, il faudra chauffer plus longtemps.

Ex. 2 : Faire bouillir, environ une heure, 100 kilogrammes chlorhydrate de pinène, 55 kilogrammes formiate de zinc, 300 kilogrammes acide acétique à environ 90 p. 100.

Le mélange, qui renferme les éthers acétiques et formiques de bornyle et d'isobornyle, est traité comme à l'exemple 1.

Procédé pour la préparation de nouveaux éthers de gaïacol, de la créosote ou de leurs homologues ou dérivés. [*F. Bayer*] (B. F. 365683, 26 avril-14 sept. 1906).

Il s'agit des éthers de l'acide alcoyloxyacétique ($R\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}COOH$).

Ex : On ajoute 122 parties et demie de chlorure d'éthoxyacétyle ($C^2H^5OCH^2 — COCl$) à une solution de 124 parties de gaïacol dans 1.000 parties d'eau et de 40 parties de soude caustique. Après que le chlorure a disparu, on extrait par de l'éther, on lave la solution éthérée avec de la soude caustique diluée, et après l'avoir séché on distille l'éther et on purifie le résidu ainsi obtenu par distillation sous pression réduite. L'éthoxyacétylgaïacol ayant pour formule :

$$\begin{array}{l} OC^2H^5 \\ \diagup \\ CH^2 \\ \diagdown \\ COOC^6H^4—O—CH^3 \end{array}$$

est une huile incolore, qui bout à 150° environ sous 10 millimètres.

Au lieu du chlorure, on peut aussi employer le bromure ou l'iodure d'éthoxyacétyle.

Production des dérivés acidylés de monoalcoylanilines tri et plurihalogénées. [*Badische*] (B. F. 365297, 14 avril-6 sept. 1906).

Ex : Faire chauffer sous pression, au bain-marie :

100 kilogrammes monométhyltrichloranilinesymétrique (p. d. f. 28-29°) ;

100 kilogrammes acide acétique cristallisable ;

20 kilogrammes chlorure d'acétyle, jusqu'à ce qu'une tâte indique l'arrêt de la réaction. On chasse l'acide chlorhydrique par un courant d'air, on distille l'acide acétique et le chlorure d'acétyle s'il en est resté, et on purifie le résidu en le recristallisant dans un dissolvant approprié, par exemple dans l'alcool étendu. On obtient ainsi la méthyl-acétyltrichloranilide symétrique, fusible à 89-90°.

Si l'on remplace la monométhyltrichloraniline symétrique par la quantité équivalente de monoéthyltrichloraniline symétrique (point d'ébullition 148-153° sous 23 millimètres de pression) ou de monobenzyltrichloraniline symétrique (point d'ébullition 225-227° sous 21 millimètres de pression), on obtient l'éthylacétyltrichloranilide symétrique (p. d. f. 50-51°), soit la benzylacétyltrichloranilide symétrique (p. d. f. 61°).

En se servant des composés monoalcoylés de la tétrachloraniline asymétrique en quantité équivalente, on obtient également les dérivés acétylés correspondants.

Procédé de fabrication de dérivés aminohydroxylés du phényl-naphtimidazol. [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F 361543, 8 juin 1905, 31 juil. 1906).

Les disulfo de la formule générale :

$$\begin{array}{l} C^{10}H^4 < \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} > C.C^6H^4.NH^2 \\ \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad (SO^3H)^2 \end{array}$$

obtenus en traitant une *o.*-naphtylènediamine disulfo par l'aldéhyde benzoïque nitrée, fondus avec de la potasse, remplaçent 1 ou 2 groupes SO^3H par OH.

Les exemples suivants feront comprendre clairement l'invention.

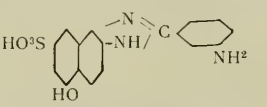
1° On prépare une solution aqueuse acidulée de 34 parties de sel acide de sodium de l'acide 1.2-naphtylènediamine-5.7-disulfonique ; on chauffe à environ 60° C. et on ajoute alors une solution de 15,1 parties de méta-nitro-benzaldéhyde dans 200 parties d'eau avec addition de 36 parties d'une solution de bisulfite de sodium : $NaHSO^3$, à 33 p. 100. Après avoir agité quelque temps, le dérivé du naphtiminazol se sépare sous la forme d'une poudre gris jaune et arénacée. On agite encore quelque temps à 60° C., on laisse refroidir et on filtre à la trompe. Le produit ainsi obtenu est l'acide 3-aminophényl-1.2-naphtiminazol-5.7-disulfonique ; il forme une poudre jaunâtre, qui se dissout assez facilement dans l'eau et facilement dans les alcalis.

Pour réduire le produit, on le met en suspension aqueuse et on neutralise au carbonate de chaux ; on introduit alors cette pâte, peu à peu, dans un mélange réducteur, préparé en chauffant 50 parties de limaille de fer avec 5 parties d'acide chlorhydrique et 100 parties d'eau. La réduction finie, on rend la solution alcaline au moyen du carbonate de sodium, on filtre à la trompe et on évapore à sec.

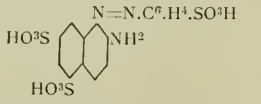
La fusion est ensuite opérée de la façon suivante :

Un mélange de 70 parties de potasse caustique et de 20 parties d'eau est chauffé à 130°. On y introduit 46 parties du produit sec obtenu dans les conditions décrites ci-dessus, on chauffe graduellement à 170° et on maintient cette température pendant une heure environ. On verse ensuite la fonte sur de la glace et on y ajoute de l'acide chlorhydrique. On recueille le produit de la réaction en filtrant, en lavant et en séchant.

Il forme une poudre peu colorée et difficilement soluble dans l'eau. Cet acide se dissout facilement dans les alcalis et il est séparé de cette solution, par précipitation opérée par l'addition d'un acide minéral ou d'acide acétique. Ce produit est l'acide 3-aminophényl-5-oxy-1.2-naphtiminazol-7-sulfonique :

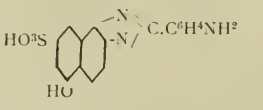


2° 53 parties du colorant : acide-sulfanilique-azo-2-naphtylamine-5.7-disulfonique de la constitution suivante :



sont réduites, à la manière usuelle, avec 45 parties d'étain et 100 parties d'acide chlorhydrique à 12° Baumé. On verse dans la solution ainsi obtenue, en agitant continuellement à une température de 50 à 80°, 15 parties de para-nitro-benzaldéhyde, dissoutes dans 100 parties d'acide acétique à 40 p. 100. Après avoir agité pendant 5 heures environ, à une température de 60 à 70°, on refroidit et on filtre le produit de la condensation. En le chauffant avec une solution de carbonate de soude, on sépare l'étain et on obtient une solution du sel de soude de l'acide nitrophénylnaphtiminazoldisulfonique, qui se précipite, après refroidissement, en jaune doré. La solution de ce sel est ajoutée à un mélange chaud consistant en 100 parties de limaille de fer, 200 parties d'eau et 10 parties d'acide chlorhydrique à 12° Bé. On chauffe environ une heure, on précipite le fer par le carbonate de soude et on acidule la solution filtrée. L'acide 4-aminophényl-1.2 naphtiminazol-5.7-disulfonique se précipite alors comme produit jaune, que l'on presse et sèche. L'acide est assez facilement soluble dans l'eau et très soluble dans les alcalis.

On fait fondre ensuite, pendant une heure, à 170°, le produit obtenu avec 4 parties de soude caustique et avec un peu d'eau ; on verse la fonte sur de la glace, on acidule avec de l'acide chlorhydrique, on filtre, on lave et on sèche. Ce dérivé aminohydroxylé est l'acide 4-aminophényl-5-oxy-1.2-naphtiminazol-7-sulfonique de la constitution suivante :



Il se présente, après pulvérisation, sous la forme d'une poudre jaune, difficilement soluble dans l'eau et facilement soluble dans des alcalis.

Procédé de saponification des corps gras [*A. Haller*] (B. F. 363552, 13 juin 1905, 6 août 1906).

Les procédés actuels, avec opérations multiples pour la saponification d'abord et pour l'éthérification ensuite, occasionnent, en dehors des dépenses matérielles et des pertes de temps, des transformations plus ou moins profondes, voire même une destruction de certains produits qui existent en quantité infiniment petites, qui empêchent d'avoir la certitude d'isoler, tels qu'ils existaient dans la matière, les acides à éthérifier.

Ces inconvénients sont écartés par le nouveau procédé. Celui-ci consiste à traiter les huiles siccatives, les graisses, les suifs, les beurres d'origine animale ou d'origine végétale (coco, laurier, palme, cacao, etc.) par des alcools absolus ou très concentrés, auxquels on aura ajouté une petite quantité d'un acide ne dépassant pas un ou trois centièmes de molécule par 100 grammes de la matière grasse employée.

Les acides qui conviennent le mieux sont ceux dont les constantes d'affinité sont les plus élevées, comme les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, benzène-sulfonique, etc.

L'opération peut se faire à une température de 30 à 40°, à la condition qu'on fasse subir au mélange une agitation continuelle, ou bien à la température du bain-marie dans un ballon muni d'un appareil à reflux. On arrête l'opération quand le liquide est homogène ou que par le refroidissement la couche inférieure se dissout intégralement dans l'alcool.

Pour extraire les éthers, on verse ensuite le tout dans de l'eau froide ou de l'eau salée qui dissout la glycérine et l'excédent d'alcool, on sépare la couche surnageante, soit par décantation, soit au moyen d'un dissolvant très volatil (éther, éther de pétrole, benzine pure), on dessèche sur du chlorure de calcium ou du sulfate de soude anhydre. Le produit obtenu et renfermant par conséquent les éthers-sels de tous les acides contenus dans la matière grasse peut être employé tel quel ou peut servir à préparer isolément chacun de ces éthers. Dans ce dernier cas, une série de rectifications permettent de séparer ces éthers formés les uns des autres. On peut aussi, après avoir chassé le dissolvant, refroidir le mélange restant et séparer par filtration les éthers solides qui se déposent.

MATIÈRES COLORANTES

AZOÏQUES. — **Production des colorants azoïques susceptibles d'être chromés sur la fibre** [*Ind. chim., Bâle*] (2e add. 5742 du 19 juin 1905-14 sept. 1906).

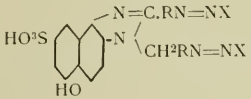
La présence de certains corps, comme les alcools, la pyridine, l'aniline, etc., facilite les combinaisons des *o.*-diazonaphtolsulfo avec les composants en permettant un rendement techniquement suffisant.

Ex. : 24 kilogr. d'acide aminonaphtolsulfonique ($NH^2 : SO : SO^3H = 1 : 2 : 4$) sont d'abord acétylés dans le groupe « hydroxyle » suivant le procédé du brevet principal, au moyen d'anhydride acétique, diazotés ensuite par 7 kilogr. de nitrite de soude, et finalement le groupe « acétyle » est éliminé, soit en abandonnant la masse longtemps à elle-même, soit en la neutralisant avec de la soude caustique, à froid. On fait couler la solution d'acide 1-diazo-

2-naphtol-4-sulfonique ainsi obtenue dans une solution renfermant 16 kilogr. de dioxynaphtalène 1.5, 25 kilogr. de soude caustique à 30° B. et 100 kilogr. de pyridine. La formation du colorant commence immédiatement, avec production d'une coloration violette à bleue. Après 2 heures, la masse de la réaction est étendue d'eau et le colorant est précipité par addition d'acide acétique ou d'un acide minéral. Il teint la laine en nuances violettes passant par un chromage subséquent à des nuances noir-vert d'une solidité absolue.

Procédé pour la production de colorants polyazoïques [*Cassella*] (B. F. 361590, 28 juin 1906. 13 sept-1906).

Le 1.2-diamino 5-oxy.-7-sulfonaphtalène se condense, en solution acide avec deux molécules d'azoïques contenant un groupement aldéhydique pour donner naissance à un disazoïque oxynaphtiminazol ;



R = radical aromatique, X résidu de phénol. Ces corps se combinent, en solution alcaline, à 1 mol. d'un diazoïque. La nuance des colorants résultant va du rouge jaunâtre au rouge bleuté ; ils teignent directement le coton.

L'exemple suivant explique le procédé :

12 kgr. 1 de m. aminobenzaldéhyde sont diazotés de la façon habituelle avec 35 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° Baumé et 7 kgr. 1 de nitrite. La solution diazoïque est coulée dans une solution refroidie à 0° de 25 kilogrammes de 2-6-naphtolsulfonate de sodium, additionnée de 30 kilogrammes de carbonate de soude. Le colorant, précipité par addition de sel, et recueilli par filtration, est dissous dans environ 2.000 litres d'eau chaude, et on ajoute de l'acide acétique à cette solution. Si l'on ajoute ensuite 12 kgr. 7 d'acide diaminonaphtolsulfonique, dissous en présence d'acétate, il se précipite aussitôt un colorant rouge bleuâtre. Après avoir fait bouillir pendant une demi-heure, on acidule fortement avec de l'acide chlorhydrique et on fait encore bouillir pendant une demi-heure. Le précipité qui devient alors sablonneux est filtré. On débarrasse le produit de l'acide minéral libre en le lavant avec de l'eau salée à 30° Baumé, puis on le dissout dans 1.200 litres d'eau contenant 20 kilogrammes de carbonate de soude. On refroidit cette solution à 0° et on y ajoute le composé diazoïque obtenu de la façon habituelle au moyen de 4 kgr. 65 d'aniline; la copulation s'effectue rapidement. Dès que le composé diazoïque est disparu, on chauffe et on précipite le colorant de cette solution au moyen de sel marin. A l'état sec, c'est une poudre rouge, qui se dissout dans l'eau avec une coloration rouge. Il teint le coton en un beau rouge écarlate jaunâtre.

Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes azoïques [*F. Bayer*] (B. F. 364406, 19 mars-22 août 1906).

Colorant dérivé de l'éther *dip.* aminodiphenylique du glycol :

Ex. : On diazote de la manière connue, 24 kgr. 4 de l'éther di-paraaminophénylique du glycol à l'aide de 13 kilogr. 8 de nitrite de soude et de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique. On ajoute le dérivé tétrazoïque résultant (en agitant et en refroidissant à la glace) à une solution de 47 kgr. 8 d'acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique dans de l'eau additionnée d'un excès de carbonate de soude. La réaction terminée, on chauffe le mélange au bain-marie, on recueille sur filtre le colorant précipité et l'on fait sécher. Il teint le coton en nuances rouges, qui peuvent — par diazotage sur la fibre et développement au béta-naphtol — être transformées en nuances violettes.

Production d'éthers monoalcooliques des 1.4-bioxynaphtalène et des colorants mono et disazoïques qui en dérivent [*Badische*] (B. F. 364585, 26 mars-24 août 1906).

Le 1.4-bioxynaphtalène donne facilement, avec rendement presque quantitatif, des monoéthers qui, combinés au diazo et tétrazo des séries benzèniques et naphtalèniques, forment des colorants, teignant la laine, la soie ou le coton en nuance allant du rouge bleuâtre au bleu que l'on n'avait pas pu jusqu'alors obtenir avec l'α-naphtol.

Ex. 1 : On dissout à froid 50 kilogrammes de 1.4-bioxynaphtalène dans 250 kilogrammes d'alcool méthylique contenant 18 grammes d'acide chlorhydrique par 100 cmc. et on abandonne le mélange 15 heures à la température ambiante. On précipite ensuite par l'eau l'éther méthylique formé. Recristallisé dans la ligroïne ou le benzène, il se présente sous forme d'aiguilles incolores, fusibles à 131°.

Ex 2 : On fait bouillir, au réfrigérant à reflux, 100 kilogrammes de 1.4-bioxynaphtalène et 300 kilogrammes d'alcool éthylique contenant 3 grammes d'acide chlorydrique par 100 cmc. Au bout d'une demi-heure environ, la réaction est terminée. On isole le produit comme à l'exemple 1. L'éther pur cristallise en aiguilles incolores et fond à 104-105°.

De façon analogue on obtient les éthers d'autres alcools : l'éther monoïsoamylique par exemple forme des aiguilles incolores, fusibles à 68°.

Ex. 3 : On diazote comme de coutume, 17 kgr. 3 d'acide métasulfanilique et coule, en agitant bien, dans une solution sodique de 17 kgr. 4 d'éther monométhylique du 1.4-bioxynaphtalène additionnée de soude en excès et refroidie à 0°. La combinaison est terminée en peu de temps. Le colorant se dépose en majeure partie en feuillets brillants à reflets bronzés ; on finit de le précipiter en ajoutant du sel marin. Il se dissout facilement dans l'eau en rouge bleuâtre et teint la laine en nuances très unies rouge bleuâtre.

Procédé de fabrication de nouveaux colorants monoazoïques [*Act. Gesel., Berlin*] (B. F. 365040, 9 avril-1er sept. 1906).

Combinons des diazo avec la 1.4 bichloro, 2.6-phénylènediamine.

23,1 parties de sel de sodium de l'acide sulfanilique sont diazotées, en solution aqueuse, de la manière usuelle ; on fait ensuite couler la solution du diazo-dérivé dans une solution aqueuse concentrée de 17.8 parties de 1.4-bichloro 2.6-phénylènediamine, cette solution étant d'abord additionnée d'un

excès d'acide chlorhydrique. De la solution mixte, le colorant formé se sépare sous la forme de flocons bruns ; on recueille le produit de la réaction en filtrant, en dissolvant le résidu dans une solution chaude de carbonate de sodium et en séparant le sel de sodium du colorant à chaud par l'addition de sel marin : la solution se refroidissant, le colorant se sépare sous la forme de beaux cristaux.

En teignant la laine non mordancée en bain acide, on obtient des nuances jaunes bien nourries, qui se distinguent par un reflet clair et nourri.

Production de nouvelles matières colorantes monoazoïques teignant sur mordant [*F. Bayer*] (B. F. 365415, 19 avril-7 sept. 1906).

Couleur dérivée du diazoïque du 5-nitro-chloro-2-aminophénol, obtenu par nitration du 4-chloro-2-aminophénol : il se forme en même temps du 6-nitro-4-chloro-2-aminophénol.

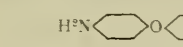
Ex. : On diazote de la manière connue, 18,9 parties de 5-nitro-4-chloro-2-aminophénol à l'aide de nitrite de soude et d'acide chlorhydrique. Le composé diazoïque se sépare pour la plus grande partie en cristaux rouge jaunâtre. On le fait couler ensuite dans une solution de 24,6 parties de sel de soude de l'acide 1-naphtol-4-sulfonique additionnée d'un excès de carbonate de soude. Après quelques heures, le colorant s'est déposé en majeure partie. La séparation est complète après addition de sel marin.

On recueille sur filtre et l'on fait sécher.

Le colorant ainsi obtenu teint la laine sur bain acide en nuances rouges, qui virent en un bleu-marin foncé, par chromatage après teinture.

Production de nouvelles matières colorantes azoïques [*F. Bayer*] (B. F. 365582, 25 avril-11 sept. 1906).

Colorants dérivés du tétrazo de l'éther-1.2-aminodiamino diphénylique de l'hydroquinone :



et renfermant au moins 1 mol.-2-amino-5-naphtol-7-sulfo.

Ex. : On diazote de la manière connue, 294 kilogrammes d'éther ra-paradiaminodiphénylique de l'hydroquinone, à l'aide de 140 kilogrammes de nitrite de soude et de la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique. On ajoute le dérivé tétrazoïque résultant (en agitant et en refroidissant à la glace) à une solution de 480 kilogrammes d'acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique dans de l'eau additionnée d'un excès de carbonate de soude. La réaction est terminée après quelques heures. On recueille, sur filtre, le colorant précité et l'on fait sécher. Il teint le coton en nuances rouge écarlate. L'affinité de ce colorant pour le coton est si grande que le bain de teinture s'épuise presque complètement.

La réaction s'opère d'une manière analogue en remplaçant l'acide 2-amino-5-naphtol-7-sulfonique par les dérivés de substitution de cet acide, comme par exemple l'acide 2-acétylamino-5-naphtol-7-sulfonique, l'acide 2-phénylamino-5-naphtol-7-sulfonique, etc.

COLORANTS SOUFRÉS. — **Procédé de fabrication de colorants soufrés jaunes** [*Act. Gesell. Berlin*] (B. F. 361502, 23 mai 1905-28 juil. 1906).

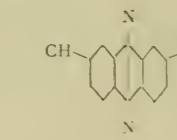
En chauffant, à l'ébullition, du sulfure de carbone avec de la méta-toluylènediamine, on a un produit qui serait différent de la dithionine de la méta-toluylène et du produit obtenu par Lassy dans l'action du sulfure sur la méta-toluylènediamine en solution alcoolique ainsi que du produit mentionné dans le B. F. 326113.

Ex. : 60 parties de soufre, fondues à 140°, sont additionnées de 30 parties du produit mentionné ci-dessus et obtenu par l'action de deux molécules de sulfure de carbone sur une molécule de méta-toluylènediamine. On élève alors la température à 210-220° C. et l'on maintient cette température pendant environ cinq heures. Après refroidissement, on pulvérise la fonte : la poudre ainsi obtenue se dissout dans une solution aqueuse de sulfure de sodium avec une coloration jaune dorée. Cette solution, spécialement en additionnant du sel marin, teint le coton non mordancé en une nuance jaune clair possédant une bonne solidité. En outre, cette solution à base de sulfure de sodium ne subit pas de changement dans sa coloration par l'addition de lessive de soude, mais, si l'on emploie cet agent en grande quantité, on obtient une précipitation en flocons oranges.

Procédé pour la préparation de matières colorantes soufrées rouges, rouge foncé à violette [*Meister*] (B. F. 361608, 4 juil. 1905-13 sept. 1906).

Dans la cuisson des azines et de leurs dérivés, on introduit du cuivre, cette présence a une influence marquée sur le résultat : le colorant étant plus rouge et plus solide à la lumière.

Ex. 1 : 15 parties du chlorhydrate de l'amino-oxyphénazine



sont fondues avec environ 83 parties de sulfure de sodium, 38 parties de soufre, 10 parties et demie de sulfate de cuivre, dissous en 20 parties d'eau chaude, d'abord en évaporant l'eau à 110° C. et ensuite au réfrigérant ascendant pendant cinq heures environ. La fusion peut servir directement à la teinture, ou bien le colorant est précipité par l'air ou à l'aide d'acides, etc. En bain contenant du sulfure alcalin, le colorant ainsi obtenu teint d'un rouge foncé.

Ex. 2 : En remplaçant l'oxyphénazine de l'exemple 1 par son homologue, substitué en position « ortho » vis-à-vis du groupe NH^2 par « CH^3 » (l'indophénol : p-aminophénol + m-toluylènediamine), on obtient un colorant tout semblable, mais plus rouge. L'acide oxyphénazinesulfonique du dinitrochlorbenzène et de l'acide p-aminophénol-o-sulfonique se comporte semblablement.

ANTHRACÈNE. — **Production de colorants de la série de l'anthracène** [*F. Bayer*] (B. F. 364219, 13 mars-17 août 1906).

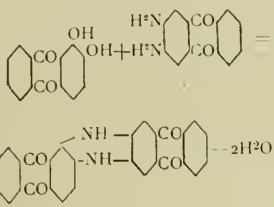
On chauffe les α-aminoanthraquinones, ou les 1-4, 1-5, 1-8 diaminoanthraquinones, avec un phénolate alcalin.

Ex. : On fait dissoudre 10 kilogrammes d'α-monoaminoanthraquinone dans 100 kilogrammes de phénol porté à 150° ; on y ajoute 2 kilogrammes et demi de chlorate de potasse et on introduit, petit à petit, dans la fonte résultante, 50 kilogrammes de potasse caustique. On chauffe le mélange homogène résultant à 250° pendant une demi-heure; on le fait couler dans 1.500-3.000 litres d'eau ; on fait bouillir, on filtre le colorant précipité et on le purifie comme ci-dessus mentionné.

Le produit ainsi obtenu se compose très vraisemblablement, pour la plus grande partie, du colorant bleu décrit dans l'exemple 1 du brevet français n° 343608, pris le 29 mars 1904.

Production de dérivés de la série de l'anthracène [*F. Bayer*] (B. F. 365305, 14 avril et 6 sept. 1906).

On condense les o-diaminoanthraquinone (1-2 et 2-3 diamino) avec l'alizarine et ses dérivés :



Ex. 1 : On chauffe, au bouillon, pendant 16-20 heures, un mélange de 20 kilogrammes d'alizarine, de 20 kilogrammes de 1-2-diaminoanthraquinone, de 20 kilogrammes d'acide borique et de 200 kilogrammes de phénol, on coule dans de l'eau, on recueille, sur filtre, le précipité, on lave avec de l'eau chaude et l'on purifie, en l'épuisant, au bouillon, avec de la pyridine.

Ex. 2 : On chauffe au bouillon, pendant 6-10 heures, un mélange de 20 kilogrammes de purpurine, de 200 kilogrammes de crésol brut, de 20 kilogrammes de 1-2-diaminoanthraquinone et de 20 kilogrammes d'acide borique. Après refroidissement, on coule dans de l'eau chaude, on recueille sur filtre le précipité et on lave à l'eau chaude. Le produit isolé et séché est purifié en l'épuisant au bouillon avec des dissolvants organiques. L'oxyindanthrène ainsi obtenu se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur vert olivâtre. En le traitant par des agents réducteurs alcalins, il donne une cuve bleue qui teint le coton non mordancé en nuances bleues.

INDIGO. — **Procédé pour la fabrication de l'indigo** [*A. Rahtjen*] (B. F. 365109, 17 fév.-3 sept. 1906).

Au lieu de faire agir le sulfure d'ammonium ou de sodium sur l'α-isatinanilide, l'auteur emploie l'hydrogène sulfuré.

Ex. 1 : 10 parties d'α-isatinanilide sont dissoutes dans 30-40 parties d'alcool, et de l'hydrogène sulfuré est introduit dans cette solution, à la température ordinaire, presque jusqu'à décoloration. On dilue au moyen d'eau et précipite l'indigo par insufflation d'air.

Ex. 4 : On fait passer, jusqu'à décoloration, de l'hydrogène sulfuré dans une solution bouillante d'α-isatinanilide dans de l'alcool ou de l'acétone CS^2, benzène ou autres dissolvants appropriés, ou dans de l'alcool hydraté. L'indigo se précipite quantitativement sous forme de cristaux.

On obtient l'indigo en division extrêmement fine, en procédant comme suit :

Ex. 5 : Dans une suspension aqueuse d'α-isatinanilide, qui peut aussi être faiblement alcaline, on fait passer du H^2S à la température ordinaire ou à une température plus élevée, de 25-70° C. L'α-isatinanilide se transforme quantitativement en indigo, pendant que de l'aniline est séparée et du soufre précipité.

Le soufre qui se trouve encore mélangé à l'indigo obtenu de la manière décrite, peut en être éliminé par les moyens connus.

Production d'indigo finement divisé [*Badische*] (B. F. 361589, 28 juin 1905-13 sept. 1906).

On a réussi, suivant la présente invention, à produire de l'indigo finement divisé, propre à tout emploi industriel, en ajoutant auxdites solutions alcalines de leucoindigo, des acides gras saturés et non saturés, ou bien des acides de résines, à l'état libre ou à l'état de sels solubles dans les alcalis, de façon à faire agir l'oxygène de l'air en présence d'un savon quelconque. Ceci a en plus l'avantage de hâter l'oxydation du leucoindigo en indigo.

Ex. 1 : On dissout 100 kilogrammes d'acide indoxylique dans 2.500 litres d'eau additionnée d'une quantité suffisante de soude caustique, on ajoute 10 kilogrammes de savon noir en solution aqueuse et on oxyde au bouillon par un courant d'air.

Le savon noir se remplace, sans inconvénient, par n'importe quel sel alcalin d'acides gras, oléique ou de résine, par exemple le sel de l'acide palmitique, linoléique, érucique, ricinoléique, etc.

Ex. 2 : On dissout 100 kilogrammes d'indigo blanc dans 7.000 litres d'eau chargée d'alcali en quantité suffisante, on ajoute 30 kilogrammes d'huile pour rouge, dissoute dans de l'eau, et on fait passer un fort courant d'air. L'indigo est si fin qu'il passe à travers les filtres, aussi faut-il le précipiter au sel marin, comme l'indigo colloïdal, pour pouvoir le filtrer.

COLORANTS POUR LAQUES. — **Série de laques à base de colorants monoazoïques et leur procédé de fabrication** [*Act. Gesell., Berlin*] (B. F. 361532, juin 1905-30 juil. 1906).

La présente invention a pour objet une nouvelle série de laques dérivant des matières colorantes monoazoïques : elle est basée sur cette constatation, qu'en combinant un diazo-dérivé approprié avec la 2.7-dioxynaphtalène, dont l'hydrogène d'un des deux groupes OH est substitué par un radical approprié, on obtient des matières colorantes qui peuvent être transformées en des laques très précieuses. Celles-ci se distinguent par une insolubilité absolue dans l'eau, dans l'huile et dans l'alcool, et elles sont

destinées plus spécialement à l'impression et à la gravure lithographique. Le mode opératoire pour la fabrication de ces laques, peut être une des méthodes bien connues, permettant de transformer un sel alcalin d'une manière colorante azoïque en un sel peu soluble à base d'un métal alcalino-terreux ou terreux. Les nuances des laques obtenues d'après la présente invention sont très claires et très vives, et varient entre le jaune rouge, le bleu rouge et le purpurin.

Procédé pour la fabrication d'une matière colorante appropriée à la préparation de laques [*Meister*] (B. F. 364807, 31 mai-28 août 1906).

Par condensation de la formaldéhyde avec la paraxylidine, on obtient le tétraméthyldiaminodiphénylméthane, qui, diazoté et combiné avec le « sel R », donne une matière colorante tétrazoïque.

Or, on a trouvé que cette matière colorante se prête d'une manière remarquable à la préparation de laques. Elle est fixée facilement, d'après les méthodes usuelles, sur des substrata, y étant absolument résistante à l'eau et donne alors des laques qui se distinguent par leurs nuances rouge bleu brillantes de grande pureté.

On obtient la matière colorante, par exemple, comme suit :

25 kg. 4 de tétraméthyldiaminodiphénylméthane sont diazotés avec 60 kilogrammes d'acide chlorhydrique et 13 kg. 8 de nitrite. La solution diazotée est ensuite introduite dans une solution de 70 kilogrammes de « sel R » avec 40 kilogrammes de soude calcinée. On achève la matière colorante de la manière usuelle.

Pour préparer une laque de cette matière colorante, on procède, par exemple, comme suit :

200 kilogrammes de baryte sont empâtés avec une solution de 50 kilogrammes de sulfate d'aluminium contenant 18 p. 100 d'alumine, en ajoutant dans leur ordre les solutions de 25 kilogrammes de soude calcinée, de 20 kilogrammes de colorant, de 80 kilogrammes de chlorure de baryum cristallisé. La laque ainsi obtenue peut être employée sous forme de pâte ou à l'état sec.

Procédé de préparation de laques solides [*Act. Gesell., Berlin*] (B. F. 361506, 24 mai 1905-28 juil. 1906).

La présente invention est basée sur cette constatation, que les colorants azoïques obtenus en combinant les dérivés diazoïques des acides aminosulfoniques de la série du benzène ou du naphtaline avec l'ortho-nitrophénol peuvent être utilisés avantageusement pour la préparation de laques résistantes à la lumière, dont la nuance varie en général de l'orange jaunâtre à l'orange rougeâtre.

Ex. 1 : On met en suspension, dans 200 parties d'eau, 100 parties d'une pâte à 20 p. 100 du sel de soude du colorant obtenu par la combinaison de l'acide sulfanilique avec l'ortho-nitrophénol en solution de carbonate de soude. On chauffe le mélange à une température de 80 à 90° et l'on y ajoute une solution de 40 parties de chlorure de baryum en ayant soin d'agiter constamment. On fait ensuite couler 800 à 1.000 parties d'une pâte d'hydrate d'aluminium fraîchement précipitée de 2 à 3 p. 100. On agite encore quelque temps en chauffant, puis on recueille la laque ainsi obtenue sur un filtre, on la fait sécher et on la réduit en poudre très fine.

La laque ainsi préparée se présente sous la forme d'une poudre orange très claire, dont la couche ainsi que l'impression se distinguent par la clarté de leur nuance et par une résistance parfaite à la lumière ; de plus, une couche de cette laque couvre très bien.

Procédé pour la préparation de sels solubles dans l'eau, la graisse et l'huile de bases de matières colorantes organiques [*Meister*] (B. F. 365025, 7 avril-1er sept. 1906).

Emploi de la benzylaniline sulfonique pour rendre solubles dans l'eau et la graisse, les couleurs.

Ex. 1 : On remue le chlorhydrate du violet méthyle 6 B avec la quantité de savon noir et on obtient ainsi par double décomposition le sébate insoluble dans l'eau. On y ajoute ensuite, en remuant et en chauffant, une solution aqueuse concentrée de benzylanilinesulfonate d'alcali, de benzyltoluidinesulfonate d'alcali ou de benzylxylidinesulfonate d'alcali en quantité suffisante pour obtenir le produit à l'état soluble, dans l'eau.

Ex. 2 : La base du bleu Victoria B est fondu en remuant, à la température de bain-marie, avec la quantité calculée d'acide sébacique ou oléique. On ajoute ensuite, peu à peu, une solution aqueuse concentrée d'un des sels mentionnés dans l'exemple 1, jusqu'à ce que le produit obtenu soit soluble dans l'eau et dans l'huile.

Ex. 3 : On fait une pâte en chauffant la base de la rhodamine B en présence d'eau avec de l'acide benzylaniline sulfonique, benzyltoluidine sulfonique ou benzylxylidine sulfonique ; on ajoute ensuite un sel alcalin d'acides gras ou d'acides oléiques jusqu'à ce que le produit obtenu soit soluble dans l'eau et dans l'huile.

Il appert de ce qui précède, qu'il est insignifiant dans quel état et dans quel ordre on fait réagir les différents composés. Le procédé est le même, si l'on emploie d'autres matières colorantes ou d'autres bases de colorants. Les produits ainsi obtenus, après avoir été mélangés avec des vernis appropriés à l'imprimerie, peuvent servir de suite à nuancer les couleurs d'imprimerie.

FIBRES TEXTILES, BLANCHIMENT, TEINTURE, IMPRESSION, APPRÊTS

SOIE ARTIFICIELLE. — **Procédé de fabrication de fibres textiles brillantes au moyen de dissolutions de cellulose dans l'ammonium de cuivre** [*Soc. la soie nouvelle*] (B. F. 365057, 10 avril-3 sept. 1906).

L'invention consiste essentiellement à introduire le jet de dissolution de cellulose sortant des capillaires dans un bain de précipitation composé de glycérine acidulée ou alcalisée.

Grâce à l'action combinée et simultanée de la glycérine et de l'acide, ou de la glycérine et de l'alcali, on obtient une précipitation énergique et rapide agissant d'emblée sur toute la section du filament et permettant l'obtention de fibres textiles qui, tout en étant très solides et résistantes à l'eau, présentent un aspect extrêmement brillant, un aspect translucide et un caractère particulièrement soyeux, tel qu'il n'a pu être atteint jusqu'à ce jour.

Voici la préparation du liquide de précipitation :

A deux parties d'acide sulfurique (densité 1,84), on ajoute très lentement une partie de glycérine pure. Il importe de faire ce mélange très lentement, afin d'éviter la forte production de chaleur qui transformerait la glycérine partiellement en acroléine et en produits secondaires qui dégagent des vapeurs âcres, noircissant le liquide et le rendent impropre à l'usage du bain de précipitation.

Cette manipulation a pour effet de former de l'acide monosulfoglycérique :

$$C^3H^5O^6 = SO^2 < \begin{matrix} OH \\ O - C^3H^5(OH^2) \end{matrix}$$

(voir Würtz, première partie, page 1589).

On refroidit le liquide à l'aide d'un moyen approprié quelconque et on y ajoute son volume d'eau, puis, en continuant le refroidissement, on y verse encore 1/4 de glycérine.

Ce liquide, composé, par conséquent, de 37 1/2 p. 100 d'acide monosulfoglycérique, de 37 1/2 p. 100 d'eau et de 25 p. 100 de glycérine, constitue le bain de précipitation dans lequel est introduite la solution de cellulose sortant sous une forte pression (1 1/2 à 2 atm.) et sous forme de fils, de tubes capillaires de section de passage extrêmement réduite (la lumière de sortie étant réduite à 15 ou même à 12 centièmes de millimètre).

L'action précipitante de la dissolution d'acide monosulfoglycérique sur la dissolution de cellulose est extrêmement énergique et rapide, tandis que la présence de la dernière addition de glycérine (non combinée et simplement en dissolution) est toute spéciale et utile : elle augmente en effet l'action mercerisante du bain, elle assouplit le fil et empêche l'adhérence des fils entre eux sur la bobine d'enroulement, ensuite son action dissolvante sur l'oxyde de cuivre non réduit est manifeste. Vu la rapidité de l'action précipitante du mélange sur la dissolution du cellulose en fils très minces, il convient, afin d'obtenir tout l'effet désirable, d'en débarrasser le fil le plus rapidement possible.

Dans ce but, en premier lieu, il faut réduire au strict minimum nécessaire la durée de contact des fils avec le liquide précipitant. A cet effet les capillaires sont utilement disposées par rapport au liquide précipitant, de façon que les orifices de sortie se trouvent à une très faible distance en dessous du niveau du liquide, qui occupe d'autre part un récipient de capacité voulue pour ne pas se saturer trop rapidement.

Les expériences ont démontré qu'en disposant les capillaires de façon qu'ils se trouvent baignés sur une hauteur de 2 centimètres environ, la durée de passage des filaments dans le liquide précipitant se trouve réglée de la manière la plus avantageuse, tout en ne devant pas exagérer la vitesse de l'enroulement du fil. Celui-ci se fait sur une bobine établie à l'extérieur du bain, avec une vitesse de 75 à 150 tours à la minute.

En second lieu, il faut arrêter immédiatement au sortir du bain l'action de l'acide monosulfoglycérique entraîné, ce à quoi l'on arrive en faisant agir sur le fil un liquide neutralisant composé d'une solution de chlorure de sodium dans l'eau dont voici l'objet :

L'acide sulfurique réagissant sur le chlorure de sodium produit, par double décomposition, du bisulfate de soude, avec la mise en liberté d'acide chlorhydrique :

$$SO^4H^2 + NaCl = SO^4 < \begin{matrix} H \\ NaH \end{matrix} + HCl$$

Le fil se prive donc instantanément de l'acide sulfurique et, par ce fait, toute action altérante cesse immédiatement.

L'acide chlorhydrique et le bisulfate de soude s'emparent de l'oxyde de cuivre et de l'ammoniaque non réduit, pour les réduire en chlorhydrate et sulfate de cuivre et d'ammoniaque ; d'autre part, la glycérine entraînée par les fils et celle mise en liberté activent la dissolution de l'oxyde de cuivre non réduit et continuent à réagir sur le fil pour lui donner toute sa souplesse.

D'autres sels que le chlorure de sodium peuvent être employés dans le même but.

MORDANÇAGE. — **Procédé et matière pour le mordançage au moyen du tannin et d'un composé d'antimoine avec emploi d'un sel alcalin ou alcalino-terreux de l'acide lactique** [*A. Elhardt*] (B. F. 365722, 28 avril-15 sept. 1906).

L'acide lactique en combinaison avec l'antimoine précipite complètement la laque de tannin et antimoine, tandis que les autres sels d'antimoine exigent un excès d'antimoine et la présence du supplément d'acide agit défavorablement sur la fibre.

On obtient communément l'effet recherché de l'acide lactique en ajoutant du lactate de chaux aux sels d'antimoine du commerce, d'après l'équation :

$$3\,Sb\,NaF + 3\,Ca\,(C^3H^5O^3)^2$$

ou :

$$2\,KSb\,(C^4H^4O^6) + OSH^2O + Ca\,(C^3H^5O^3)^2$$

En pratique, on prend un faible excédent de lactate de calcium. Par contre, par exemple dans l'antimoine, 1 molécule d'antimoine est combinée avec au moins 6 molécules d'acide lactique. Avec les sels de fluor (sels de De Haens, de Kopp, de von Raad), l'addition de lactate de calcium produit un trouble extrêmement fin de fluorure de calcium, mais qui, en pratique, est sans importance.

Avec le tarte émétique, la solution est claire, car dans les conditions données il ne se précipite pas de tartratre de calcium. Ce dernier ne se sépare qu'en solution concentrée et après un repos prolongé.

Au lieu de mélanger les diverses substances dans le bain, il est préférable de les produire, avec une teneur en antimoine exactement déterminée, sous forme de poudres sèches, blanches et facilement solubles, tandis que l'antimoine, par exemple, est vendue en masse caséiforme, à forte odeur, avec une teneur en antimoine variable selon l'humidité.

Les nouvelles préparations présentent, selon la nature du sel final, les teneurs suivantes en oxyde d'antimoine :

Sels de De Haens	Sels de Kopp	Sels de von Raad	Sels de tartre	Sels de émétique
18 p. 100	21 p. 100	25 p. 100	30 p. 100	Sb^2O^3.

Au lieu de faire de simples mélanges, on peut

dissoudre les substances dans l'eau et séparer par filtrage les précipités de sels de chaux, le tartrate de chaux ou le fluorure de calcium. Le mordant s'obtient sous forme solide par l'évaporation de la masse filtrée.

On peut aussi faire agir le mélange d'acide lactique et de lactate de potasse sur de l'antimoine métallique, avec arrivée d'air, ou sur de l'oxyde d'antimoine, ou encore sur de l'algaroth privée de son chlore au moyen de soude.

Mais, dans tous les cas, la dissolution se fait d'une façon excessivement lente.

On peut donc opérer de la manière suivante : on produit d'abord, d'après l'un des procédés connus, une solution de tartre émétique, puis on y ajoute la quantité calculée de lactate de chaux. Le tartrate de chaux se précipite et la solution renferme le lactate d'antimoine et de potasse.

Le tartrate de chaux séparé peut, par l'un des procédés connus, être transformé en tartre, qui sera employé à son tour pour dissoudre de nouvelles quantités d'antimoine.

Ces préparations fournissent aux teintureries de coton une matière très économique, eu égard à la teneur en antimoine et qui remplace dans tous les cas avantageusement l'antimoine (environ 15 p. 100 d'oxyde d'antimoine) et les préparations analogues.

TEINTURE. PROCÉDÉS. — **Procédé pour la teinture, le collage et la dessiccation simultanés de rubans de baste colorés** [*C. Jenshke*] (B. F. 364664, 23 mars-25 avril 1906).

Un procédé pour la fabrication simultanée et continue de plusieurs rubans de baste, au moyen de fils collés entre eux, caractérisé par ce que les fils se déroulant d'une ensouple, etc., sont collés, séchés, et éventuellement repassés par groupes, après quoi les rubans sont enroulés.

Procédé pour mercériser et teindre les mèches de préparations de filature de coton et de ramie [*E. Steiner*] (B. F. 364965, 5 avril-31 août 1906).

1° On place un manchon de cuivre, de fer, de laiton, ou toute autre matière appropriée résistant au bain de débouillissage sous pression, sur les bobines de bancs-à-broches, en gros, intermédiaire, petit banc, fin ou surfin. Lorsque l'opération consiste simplement au mercerisage des mèches, l'emploi d'un manchon uni et simple est suffisant, mais lorsque les mèches doivent être teintes, il est nécessaire de remplacer ce manchon simple et uni par un manchon cannelé en nickéline ou autre matière similaire pouvant résister à toutes les teintures, surtout aux couleurs sulfureuses ;

2° Une fois ce manchon chargé de coton ou de ramie, on l'enlève des bancs, et on remplit l'intérieur des manchons et des bobines par des cylindres de bois ordinaires, de façon à éviter l'écrasement des bobines ;

3° On place et on débouillit les bobines obtenues, dans un appareil à débouillir sous pression, ou dans un appareil à blanchir, ou encore dans une cuve quelconque qui mouille bien la fibre traitée, et on essore ces bobines ;

4° Encore mouillées, on dévide ces mèches en écheveau que l'on mercerise et teint au besoin, comme les écheveaux ordinaires ;

5° L'opération de mercerisage et au besoin celle de teinture étant faites, la fibre essorée étant toujours à l'état mouillé, on la remet sur les manchons, soit au moyen d'un bobinoir à fil croisé, soit de toute autre façon, et on la sèche. Les mèches sont alors brillantes et prêtes à être filées. Si le coton ne doit pas être mercerisé, mais seulement teint, les bobines sont introduites dans un appareil à circulation.

BLANCHIMENT. — **Procédé pour le blanchiment des fibres textiles, des fils et des tissus** [*H. Zeitschner*] (B. F. 364797, 31 mars-28 août 1906.)

Pour réaliser le procédé, on introduit la matière à blanchir dans une boîte étanche à l'air, dans laquelle on fait parvenir d'abord, pendant peu de temps, du chlore gazeux mélangé à de la vapeur d'eau, puis du chlore gazeux seul.

Celui-ci traverse la matière et détermine son blanchiment. Après cette opération, le chlore gazeux superflu est éliminé, puis on aère. On introduit ensuite dans la caisse fermée à nouveau de l'hydrogène ou un autre gaz absorbant le chlore, en amenant en même temps de l'air humide.

Dans ce mode de procéder, il ne se produit donc qu'une légère humectation, par la vapeur d'eau, de la matière à blanchir, et l'expérience a montré que la matière subit tout aussi bien l'action du chlore gazeux à l'état légèrement humide que lorsqu'elle est complètement mouillée. On obtient donc un très bon blanchiment, en supprimant tous les effets nuisibles du blanchiment par voie humide, ce qui est particulièrement précieux pour les fils sur bobines, sur fuseaux ou sur fuseaux avec douilles en carton.

Le procédé de blanchiment à sec n'a pas pour but d'obtenir le blanchiment intensif produit par le procédé à voie humide et exigé par exemple pour le fil à broder au crochet, etc. Il est plutôt destiné à remplacer le blanchiment ordinaire des filaments textiles dans la fabrication des articles courants de cotonnades.

Le traitement des tissus bruts à blanchir est le même que celui des filés, mais de plus grandes caisses de blanchiment sont nécessaires.

Ce procédé rend aussi inutile le lessivage des filaments textiles destinés à la teinture.

ÉTAT ACTUEL DE LA CULTURE DE L'INDIGO DANS L'INDE

On a signalé, depuis quelques années, la décadence de la culture de l'*indigo* dans l'*Inde*. Le mouvement de décroissance que l'on constate dans cette culture depuis 1895 s'est encore accentué durant les derniers exercices : la surface des terres consacrées à cette culture, qui était encore de 706.600 acres en 1903, est tombée à 473.800 acres en 1904.

C'est la conséquence à la fois de la concurrence que font à l'indigo naturel l'indigo artificiel et, pour les dernières années, des conditions climatériques particulièrement défavorables.

Le Directeur-Gérant : LÉON LEFÈVRE.

Tours. — Imp. E. ARRAULT ET Cie.

REVUE GÉNÉRALE

DES

MATIÈRES COLORANTES

ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT

10e Année — N° 120. — Tome X — 1er Décembre 1906

RÉSERVE SOUS ROUGE THIO-INDIGO

Note de MM. le docteur LUIGI CABERTI, PIETRO ROGGIERI et CARLO BARZAGHI.

L'intérêt suscité par la nouvelle matière colorante, lancée il y a quelques mois par la maison Kalle et Cie, nous ayant poussés à l'étudier, nous nous sommes occupés de chercher le moyen de ronger ou bien de réserver les nuances, qu'elle permet d'obtenir sur coton.

L'extrême solidité que le rouge thio-indigo B présente, vis-à-vis de tous les moyens oxydants et du chlore, nous ayant vite convaincus de l'impossibilité de ronger la nuance développée et fixée, nous nous sommes efforcés de trouver une bonne réserve, et quoique la chose ne présente pas le même intérêt, nous sommes heureux d'y avoir fort bien réussi, et nous croyons qu'il ne sera pas dépourvu d'intérêt de donner, ici, quelques détails sur la chose.

Étant donnée la solidité dont nous avons parlé, le but à atteindre était de trouver une réserve qui, en oxydant *immédiatement et complètement* la matière colorante imprimée à l'état réduit, en empêchasse, d'une manière absolue, la fixation, même pendant le vaporisage, qu'on est obligé de donner pour fixer le produit. Ni les réserves plastiques seules, ou les oxydants seuls ne sont suffisants ; il faut allier les unes aux autres, et cela dans un milieu acide : des couleurs neutres ou alcalines ne donnant pas de résultats assez bons. La réserve qui, après nombre d'essais, nous a conduits à un blanc très bon, est la suivante :

Kaolin-eau 1/1	1 litre
Glycérine	1/2 —
Huile d'olive	1/2 —
British gum, empâtée avec eau .	2 litres
Eau	2 —
Bichromate de potasse	2 —
Bien cuire et, à froid, ajouter :	
Sel ammoniaque	1 kg.

Imprimer, sécher et plaquer, à deux rouleaux, en picots, la couleur suivante :

A	British gum empâtée avec . . .	150 grammes
	Eau	50 cc.
	Soude caustique, 40° B	600 cc.
	Laisser refroidir.	
B	Rouge thio-indigo B. pâte . . .	100 grammes
	Hydrosulfite NR, conc.	30 grammes
	Eau	30 cc.
	Glycérine	40 grammes

Mélanger A avec B.

Après placage, bien sécher, vaporiser 3 minutes au M. P. à 100-101° C., développer la couleur en lavant, dans un bain froid, contenant 2 grammes bichromate par litre, pendant une minute, laver à fond, nettoyer le blanc dans un bain contenant : 20 centimètres cubes acide sulfurique 60° B. par litre à la température de 60° C. pendant aussi une minute, laver et savonner pendant deux minutes, dans un bain de savon à 2 grammes par litre et à 40° C. Le blanc se nettoie parfaitement, seulement dans le savon.

Tous les moyens oxydants peuvent servir à développer la nuance ; toutefois, celui indiqué plus haut donne la couleur la plus pure et la plus brillante ; le perchlorure de fer, par exemple, et le sulfate de cuivre font virer fortement au violet ; on observe le même virage, si on développe la nuance directement, après le vaporisage, dans un bain contenant 10 centimètres cubes acide chlorhydrique ordinaire par litre et à froid. Dans un cas comme dans l'autre, le savonnage ne fait pas changer beaucoup la nuance violacée obtenue. Des changements aussi très sensibles sont observés, si on ajoute, à la couleur d'impression, des mordants alcalins de fer ou de chrome.

A côté de ce blanc, on peut imprimer le noir suivant, qui se développe très bien au vaporisage :

Huile diphenyle.	80 grammes
Acide chlorhydrique 22° B.	50 cc.
Acide lactique 16° B. . .	50 cc.
Acide acétique 6° B. . . .	100 cc.
Sulfure cuivre pâte . . .	30 grammes
Glycérine	70 cc.
Chlorure aluminium 30° .	30 cc.
Chlorate de sodium . . .	50 grammes
Eau	200 cc.
Épaississant amidon . . .	250 grammes

En résumé, cette méthode de réserve, si elle ne présente pas l'intérêt qu'aurait eu un moyen de corrosion, peut tout de même recevoir des applications intéressantes, dans l'impression des articles fins, tels que chemises, mousselines, etc., par l'application des soubassements sur des motifs imprimés avec la réserve indiquée.

L'échantillon qui accompagne cette note a été fait en suivant exactement les indications données. (Echantillon n° 150.)

SUR LE PERLAGE OU EFFILOSAGE DES SOIES TEINTES

Résumé par le Professeur ANTONIO SANSONE et RAFFAELLE SANSONE fils.

L'article paru dans le numéro de juillet de cette Revue *Sur les caractères chimiques et mercéologiques des soies écrues*, de mon ami et ancien camarade d'études de Zurich, le professeur Gianoli, a appelé mon attention sur une importante brochure, publiée, par le Laboratoire d'études de la soie de Milan, *Sullo Sfilacciarsi delle sete tinte*, c'est-à-dire sur l'effilosage ou perlage des soies teintes.

Ce sujet est d'importance capitale, non seulement pour ceux qui s'occupent de la teinture des soies, mais principalement aussi pour les fabricants de soieries, et, par conséquent, il me semble utile et intéressant de donner un résumé et extraits de cette brochure.

Objet de la publication de la brochure. — Depuis plusieurs années, les industriels en soie suivent, avec beaucoup d'intérêt, les études faites pour découvrir la cause du défaut grave de l'effilosage ou perlage des soies. Ce défaut consiste en une quantité de petits points, formés de petits flocons ou pelotons de fibrilles, très minces, qui sont distribués irrégulièrement et qui apparaissent d'une couleur plus claire que celle du reste du filé ou du tissu environnant.

Dans le tissage, ces flocons sont nuisibles au travail, en empêchant que les fils s'écoulent librement dans les peignes, et ils sont très souvent des causes de rupture. De plus, ils donnent une mauvaise apparence aux étoffes.

On s'est aperçu de ce défaut, il y a à peu près dix ou douze ans, sur les filés de provenances diverses qui avaient été teints dans les fameux établissements de teinture de Lyon, Crefeld, Zurich, Como, etc. On avait attribué ce défaut à plusieurs causes, et même plusieurs théories erronées avaient été avancées par plusieurs expérimentateurs (1).

La publication de la brochure en question a été faite justement pour appeler l'attention des industriels sur la vraie cause de ce défaut.

Le professeur Gianoli, qui est directeur du Laboratoire des études sur la soie de Milan, s'étant longuement occupé de cette question, a déjà, en 1895, appelé l'attention des industriels et des teinturiers au IIIe Congrès de bacologie et sériciculture de Cunéo.

Le professeur Lenticchia, de Come, d'autre part, a aussi étudié, en 1896, très largement la question, par l'examen microscopique des soies qui montraient ce défaut, et le Laboratoire des études sur les soies de Milan reprit en main les études et les a continuées jusqu'ici.

En même temps, la question a été aussi étudiée par MM. A. Conte et docteur Levrat, du Laboratoire d'études de la soie à Lyon, et par M. le professeur Quajat, de la Regia Stazione Bacologica di Padova et par d'autres.

A la suite de toutes ces recherches, la véritable nature du défaut du perlage des soies a été parfaitement éclaircie, en ce qui concerne la composition et la manière dont se forment ces flocons ou pelotons.

En effet, on a prouvé qu'ils sont formés par l'agglomération des fibrilles très minces, dont le diamètre est quelquefois même inférieur à 1/10 et même plus, de la bave dégommée ordinaire.

Ces fibrilles agglomérées, ou entortillées, ou ébourifiées, furent appelées *flocons* ou *pelotons* et, étant eux-mêmes formés de fibroïne, ils attirent bien les matières colorantes, mais ils apparaissent plus clairs sur la couleur du fil, par l'effet de leur finesse extrême et pour la même cause qui fait paraître presque incolore la poudre de lames de verre colorée, ou gris les morceaux de marbre noir.

La brochure est un résumé de l'état actuel des connaissances diverses éparses çà et là dans les journaux scientifiques ou techniques ou autres publications, en y ajoutant les nouvelles et dernières expériences faites au Laboratoire de Milan.

Le chapitre Ier est dédié à la *Structure* et aux *Défauts morphologiques de la bave de la soie.*

Il est connu que la matière soyeuse sécrétée par les cellules spéciales, dans la partie postérieure et moyenne des deux sérictères du ver à soie, s'arrange sous forme de fil en passant par le tube sécrétoire et dans la filière. En sortant de cette dernière, les deux fils très minces, qui constituent la bave, se soudent ensemble, par le long, sur la ligne de contact en formant un seul fil.

Cependant, ce fil n'est pas absolument uniforme dans toute sa longueur, mais la section, qui ressemble à une ellipse à contours irrégu-

(1) Pour se rendre compte des idées erronées sur la cause du perlage des soies, même maintenant, il suffit de regarder la figure 1, qui est la reproduction d'une préparation microscopique envoyée par un industriel russe au Laboratoire de Milan, avec prière d'étudier l'insecte qui avait produit le défaut du perlage dans le fil de soie.

liers, varie sensiblement selon les différents traits du fil examinés.

La bave présente ensuite des irrégularités de structure, la soudure des deux fils (brins) n'est pas généralement complète dans toute sa longueur. Comme d'autres causes d'imperfection du fil soyeux, la bave dépouillée, par le moyen connu, de la séricine offre certaines irrégularités de structure ; par exemple, la fibroïne présente

Fig. 1. — Aspect d'une soie effilosée.

des gonflements et des tubercules produits par les amas inégaux de substance soyeuse (fig. 3) de petits nœuds qui, par un fort agrandissement, apparaissent très fréquemment rayés (fig. 2).

Le cas n'est pas non plus rare, qu'après le dé-

Fig. 3. — Gonflements et tubercules produits par des amas inégaux de substance soyeuse.

gommage, les rayures, sur la bave, sont assez marquées pour trouver des baves avec des fissures longitudinales.

Dans d'autres cas, la bave présente une espèce de décortication ou fracture (fig. 4).

Les rayures sur la bave et sa subdivision en fibrilles (fig. 5) peuvent aussi être obtenues avec

Fig. 2. — Nœuds grossis et rayés.

des moyens adaptés chimiques ou mécaniques, de sorte qu'on arrive à la conclusion : *que le fil de fibroïne n'est pas de forme cylindrique à masse homogène amorphe et continue*, comme on le croyait généralement, mais qu'il est formé lui-même par un faisceau de très nombreuses fibrilles élémentaires très fines, qui, en certains

Fig. 4. — Bave présentant une décortication ou fracture.

cas, et sous l'action des agents chimiques ou des opérations mécaniques, peuvent se séparer et, en s'agglomérant ensemble ou en s'ébouriffant, causer le défaut des flocons ou pelotons, ou bourrelets, qu'on observe sur quelques soies.

Déjà en 1702, Lenvenhoek ayant examiné au microscope la bave sortie du ver à soie, après avoir reconnu qu'elle était formée de deux brins,

Fig. 5. — Bave avec fibrilles séparées.

découvrit que chacun des deux brins pouvait, de son côté, se diviser en fibrilles plus fines et plus minces.

Cette observation est d'autant plus étonnante, si on considère que les appareils d'agrandissement dont disposait le grand micrographe hollandais étaient très imparfaits et que, malgré les grandes améliorations introduites dans le microscope, même tout récemment, les hommes de science étaient divisés en deux camps nettement opposés sur la question de l'homogénéité de la bave.

Les auteurs de la brochure passent ensuite en revue les travaux faits par les principaux expérimentateurs, ou hommes de science qui se sont occupés de la question, et arrivent à cette conclusion, que c'est principalement aux micrographes et physiologistes italiens, que la science doit la certitude du fait de la possibilité de subdiviser la bave en fibrilles élémentaires.

Dans le chapitre II, nous trouvons que :

Les soies sont toutes sujettes à s'effiloser et que le perlage des baves n'est pas une propriété spéciale des soies ou des vers qui se cultivent en Italie. Ensuite l'explication de la tendance des soies à s'effiler plus ou moins et l'influence de la sélection des races, de la méthode de culture, des maladies, des suffimiges, du dégommage et des opérations tinctoriales et mécaniques.

Les auteurs maintiennent que les flocons ne se rencontrent pas dans les soies écrues et qu'ils se forment seulement après les opérations de dégommages, etc., et l'on voit, avec des figures microscopiques, la différence des flocons dus au dégommage (fig. 6 et 7) et de l'entortillement des soies écrues qui ont une apparence tout à fait différente (fig. 8, 9 et 10).

Egalement ils considèrent sans fondement l'assertion du professeur Lenticchia, de Como, que les soies cultivées en Italie sont plus sujettes à ce défaut de perlage que celles d'autres pays, et citent l'opinion de M. Sisley qui dit : « L'opinion exprimée par le professeur Lenticchia, suivant laquelle ce défaut ne se rencontrerait pas sur les soies asiatiques, n'est pas exacte, car nous avons rencontré certaines qualités de soies originaires du Japon, qui donnaient lieu très facilement à ce défaut. »

A l'instance de la Commission pour les études sur la soie, le laboratoire de Milan a examiné les cocons des principales races cultivées en Italie, pures et croisées, et par les recherches exécutées sur les produits des récoltes de 1895 et 1896 il ne ressortit pas que les soies italiennes aient une tendance plus grande à s'effiler dans les opérations de la teinture.

Fig. 6. — Soie dégommée effilosée.

On eut une nouvelle confirmation de ce fait, en examinant une nombreuse série d'échantillons, de provenances diverses, qui furent dégommées et teintes dans les mêmes conditions et sur lesquelles on a compté le nombre des flo

cons en étendant les observations aussi aux soies étrangères et à 52.200 mètres de filé. De ces essais, il résulte que le nombre moyen des flocons rencontrés après le dégommage sur 16.200 mètres de soies grèges étrangères était de 142 pour chaque 1.000 mètres de fil, tandis que dans les soies de provenance italienne, déterminé par des essais de 30.000 mètres, il se limita à 91 p. 1.000 mètres et, en voulant se rendre compte des résultats obtenus, dans le laboratoire, les chiffres furent 15 minimum et 168 maximum pour les soies italiennes, et 87 minimum et 202 maximum pour les soies étrangères.

On voit donc que les soies italiennes, non seulement ne se trouvent pas en infériorité vis-à-vis des étrangères, mais que, dans toutes les soies, il se présente des oscillations notables dans le nombre des flocons, qui démontrent l'irrégularité du défaut, que le dégommage soit fait avec les soins nécessaires dans le laboratoire ou soit fait dans les établissements industriels.

Du reste, le nombre de flocons formés varie quelquefois dans les diverses parties. Voici quelques résultats intéressants :

Filés, teints en laboratoire : flocons . . .	216
— par les industriels : flocons . .	986

pour 1.000 mètres de filés ; essai fait sur 10.000 mètres.

Un filé provenant d'une teinturerie des États-Unis présenta 2.439 flocons pour chaque 1.000 mètres, tandis que quelques échantillons provenant du même lot de soie grège, mais teint au laboratoire, à Milan, ne montra que de 203 à 230 flocons.

Pour se rendre compte des différents facteurs qui ont une influence sur le défaut indiqué, nous rappellerons, avant tout, qu'étant donné la dissociation qu'exercent le savon et l'action dissolvante des alcalis sur les matières albuminoïdes, on devrait s'attendre, en prolongeant excessivement le dégommage, à favoriser le perlage.

En effet, ayant soumis à une cuite répétée, dans le bain de savon à 3 p. 100, une soie à tendance spéciale à s'effiloser, on eut le résultat suivant :

Dégommage simple : 110 et 155 flocons.
— double : 414 et 559 —

Fig. 7. — Flocons de bave dégommés.

En employant du savon alcalin contenant 0,5 p. 100 de NaOH libre, le nombre des flocons fut :

Avec 2 bains de savon :	560	pour 1.000 mètres	
— 3 —	910	—	
— 4 —	5540	—	

L'influence de la durée du dégommage se voit principalement dans les soies destinées aux couleurs claires et par conséquent exposées à un blanchiment plus parfait. Un organsin dégommé au laboratoire donna 615 flocons ; teint en bleu par un teinturier, il en montra 1.852, tandis que par un simple dégommage, pour le teindre en bleu, le nombre des flocons produits ne fut que de 182.

Dans les mêmes conditions, une trame, teinte en couleur claire, montra 152 flocons et 323 en bleu.

L'opinion que la présence d'une excessive quantité de séricine dans le bain, qui selon Georgevics favoriserait la formation de flocons, a été démontrée correcte. En effet, en employant les vieux bains de dégommage, on obtient 247 flocons, tandis qu'avec un bain neuf de savon, 116.

Fig. 8. — Entortillement de soie écrue.

Les opérations mécaniques ont une grande influence, principalement l'étirage des filés imprégnés de savon.

Fig. 9. — Entortillement de soie écrue.

Un organsin jaune, maintenu pendant 1 heure dans un bain de savon à 3 p. 100, et soumis à la tension correspondante à 5 p. 100 de sa longueur, après la première demi-heure, et 12 p. 100 la seconde, montra 115 flocons pour 1.000 mètres, tandis qu'il n'en montra que 152 en le tenant immobile dans le même bain bouillant pendant six heures.

En réfléchissant au fait que l'effilosage se montre, spécialement, sur les trames dans lesquelles les brins sont beaucoup plus libres, comparés aux organsins qui sont retors, on se demande si on doit attribuer une grande importance à l'action mécanique pendant le dégommage, d'autant plus que les soies imprégnées de savon se montrent, à chaud, beaucoup moins résistantes.

Ceci a, en effet, été prouvé dans les épreuves de dégommage faites de manière que la fibre ne soit exposée à aucun mouvement, soit en évitant une ébullition du bain, soit en arrangeant les fibres sur les bobines adaptées. Les résultats furent les suivants :

	SOIES grèges	SOIES organsins
Dégommage à l'ébullition, entre bain libre suivi de chevillage : flocons . .	1.254	196
Dégommage au bain-marie, dans bain libre : flocons . . .	649	112
Dégommage, au bain-marie, de la soie sur bobines : flocons . .	16	22

Ce qui a été confirmé aussi en comparant des soies dégommées et teintes, dans l'industrie et au laboratoire.

Le nombre des flocons se réduit à une proportion insignifiante, quand le filé n'est soumis à aucun effort ou mouvement, et cette manière d'agir peut s'attribuer à la grande ductilité et élasticité acquise par la soie dans un bain de savon, qui la rend capable de s'allonger ou de subir des déformations.

Fig. 10. — Entortillement de soie écrue.

A ceci, il faut ajouter les manipulations de la teinture principalement la charge des soies.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sur des échantillons de soie soumis à plu-

sieurs traitements au sel d'étain et teints ensuite dans un établissement américain et dans un autre de Lombardie, en les comparant aux échantillons teints et chargés au laboratoire.

	Longueur examinée 10.800m.	Nombre de Cocons par 1.000m.
Soies teintes et chargées en Amérique	12.979	1.201
Soies teintes, dans le laboratoire, sans augmentation de poids	1.001	92
Soies teintes, par une teinturerie en Lombardie	1.025	95
Soies teintes, au laboratoire et chargées avec Sn Cl 4, fixé avec carbonate de soude	921	85
Soies teintes, au laboratoire et chargées avec Sn Cl 4, fixé avec phosphate de soude	1.581	165

Comme on pouvait le prévoir, les effets furent convainquants dans la teinture en noir.

Ayant envoyé des échantillons de soies à teindre en noir chargé, à plusieurs établissements, les résultats furent :

	Augmentation de poids p. 100.	Nombre de Cocons pour 1.000m.
Soie dégommée	»	110
— teinte en Suisse	69.4	582
— — France	78.6	385
— — Italie	42.8	579
— — Allemagne.	100 »	400

De toutes les études faites, il résulte que les conditions d'élevage des cocons, etc., et les maladies des vers à voie n'exercent pas une grande influence sur le défaut du perlage, lorsqu'il s'agit de races bien sélectionnées, et sur filés obtenus industriellement. Les flocons s'observent sur les soies dégommées de tous les pays et de toute provenance.

C'est aux opérations tinctoriales qu'il faut attribuer les plus grandes oscillations observées, parce que le même échantillon de soie présente de grandes variations dans le nombre de flocons selon que le teinturier sait proportionner plus ou moins les traitements à la résistance du fil soyeux.

Les figures ci-jointes donneront une idée de la différence des flocons des baves dégommées de l'entortillement des baves écrues.

Le chapitre III contient :

Limite entre laquelle se montre le défaut de s'effiloser des baves. Calcul du nombre des floquets et essais relatifs.

Nécessité, pour le fabricant d'étoffes, de se rendre compte de la qualité de la soie qu'il achète. Difficultés qui se présentent au teinturier, dans le dégommage. Conditions auxquelles doit satisfaire l'appareil de dégommage. Améliorations introduites et résultats obtenus.

La formation des flocons rend les tissus beaucoup moins brillants et les déprécie parce que les flocons se trouvent disséminés sur la surface. Il n'y a pas de soie qui soit tout à fait exempte de perlage; les meilleures en présentent un nombre, qui varie entre 10 et 100, sur chaque 1.000 mètres de fil selon la méthode suivie dans le dégommage.

C'est un problème, pour le teinturier, d'arriver à une proportion de floquets la plus petite possible, pour qu'elle ne cause pas la dépréciation du tissu.

La pratique a démontré que la présence de 100 à 150 floquets, pour chaque 1.000 mètres de fils employés dans les articles courants, ne gâte pas sensiblement l'apparence de l'étoffe, et ce n'est que dans le cas où le nombre de ces flocons arrive à quelques centaines, que les effets deviennent désastreux.

La réussite de beaucoup d'articles de prix, et par conséquent de grande apparence, est liée au choix intelligent du filé, et puisqu'on ne peut pas juger, par le simple aspect des soies grèges, sur leurs propriétés de pouvoir plus ou moins supporter les opérations tinctoriales, il est donc nécessaire de faire des essais sur des petits échantillons, en les exposant aux opérations que le produit doit subir, pour décider si la masse est capable ou non d'être employée pour les articles demandés.

Principalement, c'est lorsqu'il s'agit de l'emploi ou de l'achat des filés d'origine inconnue ou pour la production de nouveaux articles qu'il serait à conseiller de faire des essais de dégommage en deux bains successifs de savon à 3 p. 100 d'une durée d'une demi-heure, comme on pratique dans les établissements de conditionnement pour les épreuves officielles de dégommage.

A cette opération devrait succéder la teinture, pour rendre plus évidente la présence des flocons et pour faire la comparaison avec les filés de types bien connus.

En faisant la comparaison de différents filés entre eux, l'opération pourra être faite en enroulant les filés sur une petite tablette de bois vernissée, et en disposant un filé, à côté de l'autre, de manière à couvrir un espace déterminé.

Un tel appareil existe du reste, construit par la maison Henry Baer et C°; il est représenté par la figure 11.

Pour faire le calcul du nombre de flocons, on suit le procédé indiqué par P. Francezon, pour examiner les défauts des soies grèges, qui consiste à faire passer le fil à examiner, en nombre de 3 ou 4, sur une tablette de marbre noir opaque en le dévidant des bobines avec une vélocité variable, selon la faculté visuelle d'une ouvrière qui a l'œil spécialement habitué à apercevoir immédiatement les anomalies du fil et pour distinguer les défauts de filature de ceux qui dérivent du perlage ou ébouriffement des fibrilles.

Si on ne peut employer une ouvrière, ou une personne quelconque, à l'œil exercé, on peut faire usage de l'appareil à projection, muni des accessoires, pour dévider et enrouler le fil selon

les dispositions inventées par Koristka, pour faire varier la vélocité selon le besoin.

L'examen microscopique ne peut se comparer avec la méthode indiquée plus haut, car, par le microscope, on observa aussi des imperfections qui n'ont pas d'importance dans les transactions commerciales tandis que, par la méthode indiquée plus haut, on a les données nécessaires et suffisantes pour la manufacture des étoffes.

Dans les essais, pour déterminer le degré de l'effilosage ou perlage auquel sont sujettes les soies, il faut tenir compte aussi de la coloration différente qu'on donne au produit par la teinture, et il est très important aussi de tenir compte de l'effet de la méthode de la teinture elle-même, qui fait varier beaucoup le nombre et la visibilité des flocons.

Selon que les teintes pénètrent plus ou moins dans la fibroïne, et selon aussi le degré d'intensité de la coloration et la nature des rayons colorés que la fibre réfléchit, les fibres entortillées ou ébouriffées, c'est-à-dire les flocons, sont plus ou moins visibles et par conséquent en nombre variable.

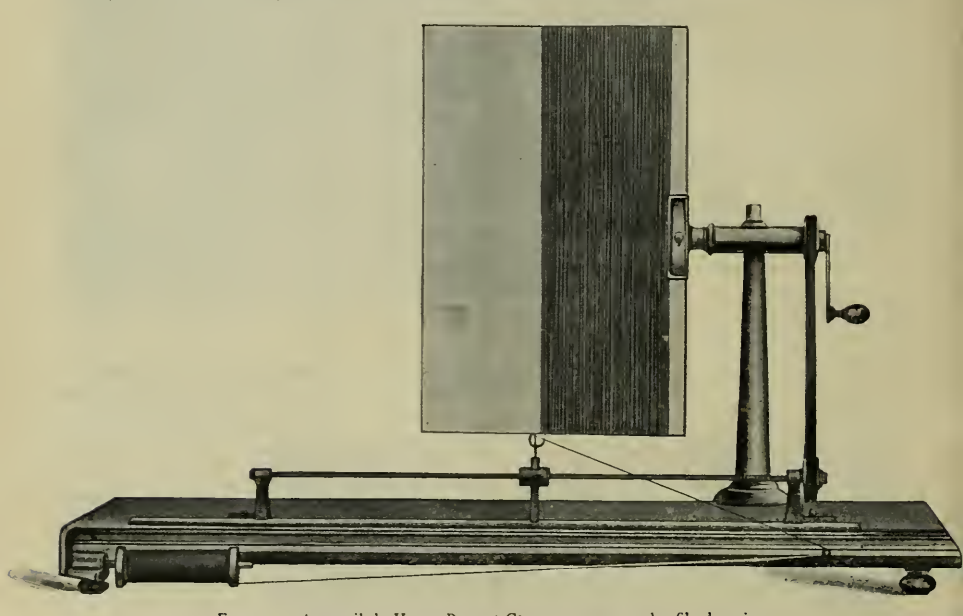


Fig. 11. — Appareil de Henry Baer et C°, pour comparer les fils de soies.

Par exemple, pour le même filé, teint au laboratoire, en conditions tout à fait identiques, on a obtenu les résultats suivants :

	Nombre de flocons pour chaque 1.000m.
Filé de soie blanc	387
— jaune	481
— vert	383
— rouge	356
— bleu	264
— noir	115

La perception des flocons est plus petite dans la soie teinte en noir, et plus grande avec le jaune ; ceci s'accorde avec l'opinion des praticiens, qui affirment que les teintes brun jaune sont celles qui donnent plus fréquemment lieu au défaut du perlage et, par conséquent, aux plaintes et aux réclamations des clients.

Si les filés étaient toujours de la même qualité ou de la même nature, il ne serait pas difficile d'établir les meilleures conditions dans lesquelles le dégommage devrait être fait, sans causer trop le défaut du perlage. Mais comme les filés varient beaucoup, soit à cause des races des vers dont ils proviennent, soit par le numéro ou le titre du filé, ou même par son degré de torsion, ou encore par la manière dont il est bobiné, ou par la tension ou étirage auquel il est exposé, l'ouvrage du teinturier devient alors très difficile.

Devant teindre pour le compte des autres, il n'a pas le moyen de connaître la provenance ou l'âge de la soie : par conséquent, avant de procéder à la teinture, le teinturier devrait faire de petits essais de dégommage et de teinture pour reconnaître la nature du filé ou au moins pour déterminer les meilleures conditions dans lesquelles le travail devrait être fait, afin de pouvoir, au besoin, aussi modifier le procédé.

Dans bien des cas, le teinturier est obligé de

traiter, de la même manière, des filés plus ou moins fins, ou plus ou moins gros, ayant aussi plus ou moins de torsion et qui subissent une perte de 25-26 p. 100, tandis que, dans d'autres cas, la perte de séricine ne s'élève qu'à 16-17 p. 100.

Dans ces cas, le dégommage ordinaire n'est pas suffisant et il est nécessaire d'arriver à des traitements plus énergiques, qui gâtent quelquefois la qualité de la soie.

Dans le temps, le dégommage se faisait dans de grandes chaudières et la soie était enfermée dans des sacs, qu'on manœuvrait ou remuait avec un bâton ; avec cette méthode primitive, et tant que les soies employées dans nos teintureries étaient nos propres soies italiennes, on n'a eu à se plaindre d'aucun inconvénient.

Mais depuis 1875, et après l'introduction en Europe, en grandes quantités, des soies du Levant, on a été obligé d'employer des barques ou appareils rectangulaires munis de serpentins, pour pouvoir varier la durée du dégommage, selon la qualité de la soie.

Si cette nouvelle manière de travailler a ses avantages, elle a aussi ses inconvénients, principalement à l'égard de l'égalité du chauffage, et la différence constatée, du nombre plus grand des flocons des soies teintes dans les établissements sur celles teintes au laboratoire, peut bien être due à cette cause de la différence de température des bains de dégommage, comme aussi du fait que les filés se trouvent, plus ou moins, rapprochés des serpentins.

Les essais suivants rendent compte de l'influence exercée, par le degré de température, dans la cuite des soies prolongée pendant une heure, avec une solution de savon à 3 p. 100.

Moyenne des essais dynamométriques.

	Au bain-marie.	A 100° C.	A 102° C.	A 105° C.	A 110° C.
Ductibilité....	100	98,8	94,1	93,6	88,5
Ténacité.....	100	96,6	94,2	93,5	85,5

Ces résultats démontrent la nécessité du dégommage à une température modérée, et les meilleurs résultats ont été obtenus en dégommant au bain-marie, en tenant la soie submergée entièrement sous le bain.

Dans ce cas, le dégommage parfait a lieu en une heure, et le nombre des flocons produits est bien inférieur à celui obtenu par la méthode ordinaire de dégommage, mais la quantité de la solution de savon qu'on est obligé d'employer, est beaucoup plus grande.

Les règles qu'il faudrait suivre, dans le dégommage de la soie, seraient :

1° Que la fibre reste tranquille et immobile, de sorte qu'elle ne soit exposée à aucun tiraillement pendant qu'elle est exposée à l'action du savon ;

2° Eviter les inégalités d'échauffement, en faisant circuler la solution de savon du récipient de chauffage à celui où se trouve la soie ;

3° Qu'il soit possible d'interrompre l'opération à volonté pour enlever la soie dégommée de l'appareil, sans perte de temps. Ce sont les principes du reste déjà adoptés dans l'industrie de la teinture mécanique par l'emploi des appareils à circulation.

Il est connu que, dans ces appareils, on évite le feutrage de la laine pendant les opérations de la teinture ; de même, on éviterait la formation des floquets dans la manipulation des soies.

Il sera préférable, dans le dégommage de la soie, que les appareils soient construits de manière à changer la circulation du bain de savon, pour l'obliger alternativement à filtrer à travers la soie, qui est maintenue entre deux doubles fonds à petits trous, du haut en bas et en sens inverse, afin d'assurer l'uniformité de la cuite.

La condition de laisser immobile le filé, pendant l'action du bain de savon, qui, d'après les essais des auteurs, est la condition essentielle favorable pour éviter le perlage des soies, ne serait pas de facile application industrielle, si on accumulait de grandes quantités d'écheveaux de soie dans les appareils à circulation parce que la séricine, qui revêt les soies grèges, à peine ramollie par l'effet de l'échauffement, colle les fils ensemble et forme une couche imperméable, qui empêche le mouvement de la solution de savon.

Les appareils à circulation peuvent, par conséquent, trouver un emploi pour le dégommage, seulement après qu'on a éliminé de la soie la partie de séricine que la fibre abandonne au premier bain de savon.

Ceci ne diminue pas la valeur des propositions faites par les auteurs, puisque le danger du perlage se montre spécialement au moment où on doit éliminer les dernières portions de séricine, pour donner au filé le plus grand brillant dont il est susceptible. Pour cela, on fera bien de dégommer les écheveaux partiellement sur bâton, comme on pratique pour les « souples » avant de les placer dans les appareils à circulation.

Les auteurs recommandent le dispositif présent (fig. 12).

A représente le cylindre où on place la soie à dégommer entre les deux disques à petits trous.

B, le réservoir pour la solution de savon qui est réchauffée par le serpentin S.

P, pompe rotative pour la circulation du bain.

Cette dernière aspire la solution bouillante de savon du réservoir B par le tube L, à travers les fibres dans la chambre D, et de celle-ci par le tube HO, la pousse ensuite dans le tube G, et successivement dans le réservoir B où, en changeant les clefs M et N, la pompe aspire la solution de savon par le tube F et, la communication E étant ouverte, le bain arrive dans la chambre D, de laquelle, en traversant la fibre, elle s'accumule dans la chambre C et par les tubes OG retourne dans le réservoir B.

Il est inutile de faire ressortir le fait, qu'en

obligeant la solution de savon à traverser la soie alternativement du bas en haut et du haut en bas, le danger du chauffage inégal est exclus, et qu'il est possible de raccourcir même le temps nécessaire au dégommage.

Un appareil, construit sur ces principes, pour le laboratoire a permis aux auteurs de dégommer de la soie, qui était par elle-même très disposée à s'effiler par le procédé ordinaire, sans qu'il se montrât après la teinture un nombre perceptible de flocons.

CONCLUSION

Les auteurs de la brochure pensent avoir démontré :

1° Que toutes les soies, en proportion plus ou moins grande sont sujettes au perlage, et que les inconvénients dus à la formation des floquets ne sont pas particuliers aux soies grèges d'origine italienne ;

2° Que l'élevage des vers à soie doit tenir compte, dans la sélection, de la structure de la

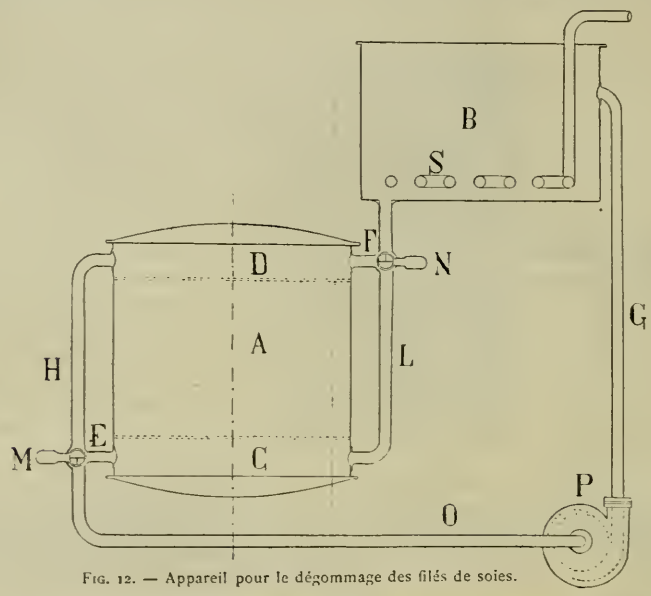


Fig. 12. — Appareil pour le dégommage des filés de soies.

bave et éliminer ces races dont les soies sont sujettes au perlage :

3° Que les fabricants d'étoffes, avant d'acheter les soies, doivent être certains, se fondant sur les essais, que les soies choisies soient adaptées à la confection de l'article qu'ils se proposent de fabriquer à l'égard des défauts qui se produisent par le perlage des soies :

4° Qu'il est du devoir des teinturiers de proportionner, à la différente résistance de la fibre, les traitements auxquels celle-ci doit être soumise, pour le dégommage et la teinture, et de faire usage des dispositions que nous avons indiquées pour conserver le plus grand brillant aux filés et aux tissus sans provoquer le perlage des soies.

ENLEVAGES BLANCS SUR BORDEAUX α-NAPHTYLAMINE A L'HYDROSULFITE CONCENTRÉ DE F. W.

Par M. Paul WILHELM.

Dans mon précédent travail sur le *Rongeage du bordeaux à l'α-naphtylamine au moyen de l'hydrosulfite ordinaire N. F. de Farbwerke et de la sétopaline* (*Revue générale*, juillet 1906), j'avais observé que le blanc ne réussit pas bien avec l'hydrosulfite concentré de la même maison, par suite de l'action trop énergique de ce corps sur la sétopaline ; la couleur est, en effet, complètement décolorée au bout de quelques jours, tandis qu'une couleur préparée avec le double d'hydrosulfite ordinaire conserve sensiblement la même coloration, même après deux semaines. Depuis, j'ai constaté qu'une faible addition de formaldéhyde suffit pour empêcher complètement la réduction de la sétopaline dans la couleur et pour

REVUE GÉNÉRALE DES MATIÈRES COLORANTES
ET DES INDUSTRIES QUI S'Y RATTACHENT
TOME X. — N° 120 CARTE D'ÉCHANTILLONS N° 15 1er Décembre 1906.

N° 149. — **Cyanine Thiogène O** [*M.*].

N° 150. — **Réserve sous rouge thio-indigo.**

N° 151. — **Rosanthrène AW** (5 °/₀) [*I. C.*].

N° 152. — **Rosanthrène GW** (5 °/₀) [*I. C.*].

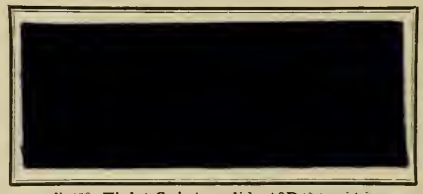
N° 153. — **Rosanthrène RW** (5 °/₀) [*I. C.*].

N° 154. — **Rose Rosanthrène** (5 °/₀) [*I. C.*].

N° 155. — **Violet Guinée S4B** (2 °/₀) [*A.*].

N° 156. — **Violet Guinée R** (2 °/₀) [*A.*].

N° 157. — **Violet Guinée 6B** (2 °/₀) [*A.*].



N° 158. **Violet Guinée solide 10B** (2 °/₀) [*A.*].

N° 159. — **Noir Amine 4B** (7 °/₀) [*A.*].

N° 160. — **Noir Amine 6B** (7 °/₀) [*A.*].

obtenir les mêmes résultats qu'avec l'hydrosulfite ordinaire.

La couleur est composée comme suit :

Eau d'adragante	300 grammes.
Hydrosulfite N. F. concentré	225 —

Dissoudre, refroidir, puis verser dans la solution froide de :

Sétopaline	10 grammes.
Phénol	40 —
Glycérine	150 —
Eau d'adragante	250 —

Ajouter ensuite :

Formaldéhyde 40 p. 100	15 grammes.
Total	1.000 grammes.

Avec cette couleur, et en opérant dans les conditions indiquées pour l'hydrosulfite ordinaire, j'ai toujours obtenu un meilleur blanc que par le procédé à l'écarlate d'induline de la B. A. S. F.

Manufacture N. N. Konchine, Serpoukhoff, *novembre* 1906.

NOUVELLES COULEURS

Cyanine thiogène O. (*Farbw. v. Meister, Lucius et Brüning*).

(*Ech.*, n° 149.)

Cette marque fait suite à la *Cyanine thiogène G.* (*R. G. M. C.*, 1906, p. 167), elle en a les mêmes propriétés et n'en diffère que par sa teinte légèrement plus rouge.

Rosanthrènes A.W., G. W. et R. W. Rose rosanthrène, violet rosanthrène S. R. (*Société Industrie chimique, Bâle*)

(*Ech.*, n°s 151 à 154.)

Cette suite de nouveaux colorants rosanthrènes complète la série déjà connue (*R.G.M.C.*, 1903, p. 168, 210).

La solidité au lavage, au chlore et au soufre de ces couleurs est très bonne ; celle à la lumière laisse à désirer.

La teinture et la diazotation se font comme d'habitude, toutefois il est recommandé d'opérer le diazotage et le développement à une lumière aussi faible que possible.

Violets de Guinée 6 B., S4 B., R, solide 10 B. (*Act. Gesell. Berlin.*)

(*Ech.*, n°s 155 à 158.)

Ces violets, très solubles, égalisent bien, ils peuvent être mélangés entre eux ou avec d'autres colorants acides. Comme ils tirent aussi sur laine mordancée, et qu'ils résistent à l'acide chromique, ils sont employables pour le nuançage des colorants au chrome.

De plus, montant en bain neutre de sulfate de soude, ils servent pour la teinture de la milaine en un seul bain.

La dissolution se fait avec de l'eau bouillante seule. Le bain de teinture se monte avec 10 p. 100 de sulfate de soude et 5 p. 100 d'acide acétique. On entre à 60° C., monte à l'ébullition et, après 30 à 40 minutes, ajoute 1 à 1,5 p. 100 d'acide sulfurique. On fait encore bouillir 30 minutes ; le bain s'épuise.

La résistance de ces violets à la lumière est celle des autres violets acides déjà connus. La solidité aux alcalis est bonne, ainsi que celle à un foulon moyen. Obtenues sur bain neutre, les nuances résistent au frottement. Le violet solide 10 B. se distingue par une bonne résistance aux alcalis et à la boue. Il est recommandé pour nuancer, soit sur laine soit sur soie ; il ne teint ni le coton ni la ramie.

La nuance ne change pas à la lumière artificielle.

Noirs amine, 4B., S4B., 6B., 10B. (*Act. Gesell.*)

(*Ech.*, n°s 159 et 160.)

Ces noirs amine possèdent les mêmes propriétés générales que les *noirs pour laines* de la même maison, mais leur solidité à la lumière est meilleure. La marque 4 B. fournit un noir plein à beau reflet bleuté ; la marque S4 B. donne un noir plein fourni, et le noir 6 B. plus de fleur ; avec le noir 10 B. on a une nuance noir bleu à reflet verdâtre ; les quatre marques ne changent pas à la lumière artificielle. Pour les effets de fils blancs, c'est la marque S4 B. qui convient le mieux.

Les noirs amine sont recommandés pour la teinture des étoffes et filés de laine ; devant résister à la lumière, au soufrage et au lavage. Ils conviennent aussi pour la teinture des feutres pour chapeaux. La marque 10 B. se prête à la teinture des plumes.

Violanthrène C. D. en pate (*Bad. Anilin u. Soda-Fabrik.*)

Les nuances obtenues, avec cette nouvelle marque, sont plus rougeâtres et plus vives que celles de l'ancienne marque B.

La teinture peut s'effectuer comme pour cette marque, en tenant compte que 75 parties de violanthrène C. D. équivalent à 100 parties de violanthrène B. On peut ainsi teindre à 90° C., comme pour le cyananthrène B.

Le cyanthrène C. D. se mélange très bien aux autres couleurs d'indanthrène, pour la teinture et l'impression. Seul, il peut même être utilisé pour cette dernière, ce qui n'a pas lieu pour la marque B.

A noter que les teintures mouillées sont plus rouges que les teintures sèches.

SOCIÉTÉS INDUSTRIELLES

Comité de chimie.

MULHOUSE. — *Séance du 3 octobre 1906.*

La séance est ouverte à 5 heures et demie.

Présents : MM. Albert Scheurer, secrétaire, Oscar Alliston, Félix Binder, Léon Bloch, Alph. Brandt, Jules Brandt, Georges Forel, Rob. Hæffely, Ernest Keller, Ed. Kop, Emilio Nœlting, Aug. Romann, Auguste Rosenstiehl, Henri Schmid, Cam. Schœn, Aug. Thierry-Mieg, Ch. Vaucher, Félix Weber, Ch. Weiss, Ferd. Oswald : total, 20 membres.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

1. *Enlevage sur grenat d'a-naphtylamine.* Deux plis cachetés n°s 1621 et 1622, du 26 mars 1906. — M. Charles Sunder préconise, pour cette fabrication, l'introduction dans la couleur d'impression de l'un des corps suivants : anthraquinone, nitroalizarine, alizarine bordeaux, auramine, indigo et, en première ligne, l'anthraquinone, qui accélère la réduction du grenat en présence d'hydrosulfite de soude.

L'examen de ces plis est renvoyé à M. Henri Schmid.

2. *Blanchiment du coton.* — M. Victor Hérosé, par son pli cacheté n° 1548, du 3 juillet 1905, se réserve la priorité de l'emploi de la dissolution de malt (diastafor) pour remplacer l'acidage dans le blanchiment du coton à la soude caustique.

M. Albert Scheurer est chargé de l'examen de ce pli.

3. *Hydrosulfites. Préparation en faisant agir le fer sur le bisulfite.* Pli cacheté de M. Grandmougin, n° 1154, du 3 janvier 1900. — Au sujet de ce pli, l'auteur nous communique les observations suivantes et demande le dépôt de son pli aux archives :

L'auteur a d'abord essayé de remplacer le *zinc* dans la préparation des hydrosulfites par le *fer*, sans grand succès du reste. Il a également trouvé que le *calcium*, métal actuellement facilement accessible, réduit les bisulfites avec formation d'hydrosulfites.

Ayant constaté que la précipitation du zinc par la chaux, lors de la préparation des hydrosulfites, diminue sensiblement la teneur en hydrosulfite — peut-être par suite de la formation d'un sel double peu soluble — l'auteur a essayé de se servir, pour la réduction, de métaux, qu'il n'est pas nécessaire d'éliminer.

Le *sodium* métallique réagit avec violence sur une solution concentrée de bisulfite, la réaction est moins vive en solution diluée sans qu'il se forme cependant de l'hydrosulfite.

L'*amalgame de sodium*, par contre, donne très nettement, par son action sur les bisulfites aqueux, sur l'acide sulfureux aqueux et en solution alcoolique, des hydrosulfites exempts de métaux lourds, le mercure se séparant facilement.

L'auteur n'a pas observé de réaction appréciable en faisant passer de l'acide sulfureux sec sur du sodium métallique, même en chauffant celui-ci jusqu'à la température de fusion, non plus en introduisant du sodium dans de l'acide sulfureux liquide.

Il suppose que l'union directe observée par la Badische Anilin und Soda-Fabrik (D. R. P. 148125) :

$$2\,Na + 2\,SO^2 = Na_2S_2O_4$$

en milieu éthéré ou alcoolique, à froid, demande des traces d'humidité pour être amorcée.

C'est un point qu'il essaiera encore d'éclaircir.

Enfin, la dissolution de soufre dans l'acide sulfureux liquide rendue alcaline ne donne pas la réaction des hydrosulfites, il y a donc simplement dissolution et non formation d'un oxyde de soufre.

Conformément au désir exprimé par l'auteur, le comité vote le dépôt du pli aux archives.

4. *Nitrosonaphtols. Condensation avec le tannin et l'acide gallique.* — Au sujet du rapport de M. Vaucher sur le pli cacheté Ehrmann n° 797, du 1er octobre 1894 (séance du comité de chimie du 7 février 1906), M. Grandmougin nous communique les observations suivantes :

« Pourrai-je vous signaler qu'à la même époque (18 juillet 1893) MM. Ashworth et Sandoz ont pris un brevet D. R. P. 75633 traitant de la condensation des nitrosonaphtols avec le tannin et l'acide gallique.

« Il y a parenté très proche entre les deux travaux, et j'ai cru intéressant de vous signaler cette coïncidence, qui semble avoir échappé à M. Vaucher.

« J'ajouterai, du reste, que les colorants ainsi obtenus, ainsi que ceux de MM. Poirrier et Ehrmann, que j'ai également eu l'occasion d'étudier, il y a quelques années, sans connaître leur pli, bien entendu, ne présentent guère d'intérêt technique. C'est, du reste, une observation qui s'applique à presque tous les colorants quinone-oxymes. Malgré la facilité avec laquelle on les obtient, leur emploi industriel est resté très limité. »

5. *Oxyaldéhydes aromatiques. Mode de production.* — M. Ph. Chuit (pli cacheté n° 824, du 1er juillet 1895) modifie la préparation des oxyaldéhydes aromatiques par le procédé Reimer, en faisant agir, pour éviter l'échauffement, les éléments de la réaction par simple contact, avec agitation.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Demant.

6. *Métallisation des fibres.* — Pli cacheté n° 827, du 30 juillet 1895. M. René Moritz commence par déposer sur les fibres un enduit conducteur destiné à subir un galvanisage. Il recommande, comme enduit, une solution ammoniacale de citrate ou de chlorure d'argent, dont on imprégne les fibres que l'on soumet ensuite à un chauffage pour éliminer l'ammoniaque. Après lavage, on expose les fibres à l'action d'un gaz réducteur.

Sur soie, on emploie le sel d'étain, dont on fixe l'oxyde par un passage en tannin ; on réduit ensuite cet oxyde par un réducteur approprié, on le transforme en sulfure qui est conducteur.

On passe la soie dans un sel d'argent, puis à l'acide sulfureux. Après lavage et séchage à l'étuve, le sulfite d'argent insoluble se trouve décomposé en argent et sulfate d'argent. Laver à l'ammoniaque, passer en hydrosulfite, laver et métalliser.

Ce pli est renvoyé à l'examen de M. Ernest Gilliéron, chimiste à la maison Scheurer, Lauth et Cie.

7. *Blanchiment continu du coton.* — Le pli n° 841, du 19 novembre 1895, déposé au nom de M. Tigerstedt, est signé Endler. Ce procédé consiste à plaquer les tissus en soude caustique et à les exposer à la vapeur dans un appareil de vaporisage, soit au large, soit « en échelons ».

M. F. Binder est chargé de l'examen de ce pli.

8. *Indulines. Formation simple.* — Ce pli, de M. E. Gassmann, n° 852, du 11 février 1896, est renvoyé à l'examen de M. E. Nœlting.

9. *Traitement du produit de la distillation des pétroles bruts par le chlorure de soufre pour obtenir des bitumes et asphaltes.* — Pli cacheté n° 856, du 24 février 1896, de M. G.-A. Le Roy.

Renvoi à l'examen de M. E. Nœlting.

10. *Blanchiment du coton. Chlorage au large.* Pli cacheté n° 854, du 29 février 1896, de M. Jos. Dépierre. — Le chlorage est obtenu par un plaquage en chlorure de chaux, à la sortie duquel la marchandise traverse une cuve à roulettes remplie de vapeur, et dans laquelle sont disposés des tubes permettant la pulvérisation de l'acide sur le tissu. Acide chlorhydrique à 1/2° B., acide acétique ou acide carbonique.

Ce pli cacheté est le point de départ d'un sujet qui a donné lieu, de la part de M. J. Dépierre, à une note parue dans le *Bulletin de la Société industrielle* (1901, t. LXXV, p. 510). En conséquence, le secrétaire, se conformant au désir exprimé par M. J. Dépierre, propose au comité le dépôt de ce pli aux archives. — Adopté.

11. *Diazoïques stables.* — Pli cacheté n° 893, du 26 mai 1896, de M. E. Gassmann.

Renvoyé à l'examen de M. E. Nœlting.

12. *Dissolvants des indulines à introduire dans les couleurs d'impression.* — Pli cacheté n° 892, du 26 mai 1896, de M. E. Gassmann. — L'auteur opère ses dissolutions au moyen d'une addition d'un phénol, d'aniline ou de méthyldiphénylamine.

M. Ed. Bourcart est chargé de l'examen de ce pli.

13. *Blanchiment des fibres textiles. Emulsions d'hydrocarbures dans l'eau de savon.* Pli cacheté de M. E. Gassman, n° 891, du 26 mai 1896. — L'auteur traite les fibres par une lessive composée d'hydrocarbures émulsionnés dans de l'eau de savon. Il emploie 10 litres d'hydrocarbures pour 200 litres d'eau de savon.

On peut ajouter, à cette émulsion, 10 litres d'eau oxygénée. L'auteur ne dit pas s'il agit avec ou sans pression.

L'examen de ce pli est renvoyé à M. F. Binder.

14. *Enlevage sur grenat d'a-naphtylamine.* Pli cacheté n° 1595, du 11 janvier 1906, de MM. Riterman et Felli. — M. Henri Schmid, chargé de l'examen de ce travail, conclut à son insertion au Bulletin, ainsi que du rapport. — Adopté.

15. *Réserve au nitrite de soude sous blanc à l'hydrosulfite de soude-formaldéhyde, enlevage sur grenat d'a-naphtylamine.* Pli cacheté n° 1625, du 7 avril 1906, de M. Charles Sunder. — M. Henri Schmid présente son rapport sur ce travail et propose l'insertion du pli et de son rapport au Bulletin. — Adopté.

La séance est levée à 7 heures.

ANALYSE DES APPRÊTS SUR TISSUS (1)

Par M. SAGET.

L'analyse des apprêts offrant de sérieuses difficultés, à cause des quantités toujours relativement faibles, vis-à-vis du poids de la marchandise, des substances constituant l'apprêt, le point principal pour mener à bien cette analyse sera de disposer surtout d'une quantité de tissus suffisamment grande. Par des dissolvants appropriés, on en extrayera les diverses substances minérales ou organiques, substances que l'on déterminera alors par l'analyse des solutions obtenues.

On comprendra facilement que si on ne dispose que d'une petite quantité de tissus à examiner, par conséquent si on ne dispose que d'une petite quantité de substances extraites par les dissolvants, l'analyse ne pourra être faite avec la même exactitude que si l'on dispose de quantités plus grandes ; par suite, les résultats ne seront que plus ou moins approchants. On devra toujours, et particulièrement dans ces derniers cas, faire un essai d'apprêt sur une fibre semblable, et répéter ensuite l'analyse comparativement à l'échantillon-type.

Cette même analyse ne pourra être non plus complète, c'est-à-dire rigoureusement exacte, lorsqu'on aura en présence deux ou plusieurs substances similaires, telles que diverses gommes végétales, diverses qualités de cire, etc., qui présentent sensiblement les mêmes réactions.

De même, les propriétés physiques des diverses substances entrant en jeu — point de fusion des substances grasses, coefficients de solubilité, etc., — ne pourront être employées avec succès quand on ne disposera que de faibles quantités de matière à analyser.

Quoi qu'il en soit, nous donnerons dans ce travail quelques procédés de séparation qui, s'ils ne peuvent être employés dans la recherche des apprêts sur tissus, à cause du peu de marchandise dont on dispose la plupart du temps, peuvent être cependant utiles, au cas où l'analyse porterait sur un apprêt en substance et non sur la fibre.

Nous fixerons d'abord, par des essais préliminaires, les résultats auxquels on peut prétendre ; puis nous donnerons ensuite une méthode d'analyse systématique complète permettant l'analyse des apprêts les plus complexes. Autrement dit, nous diviserons ce travail en deux parties : la première traitant des essais préliminaires permettant une analyse succincte de l'apprêt dans les cas où l'on ne dispose que de très faibles quantités de tissus ; la deuxième traitant de l'analyse complète et détaillée dans les cas où l'on dispose de quantités suffisantes de tissus.

Aspect physique d'un tissu apprêté. — Suivant l'aspect extérieur de la fibre sur laquelle doit porter l'analyse, son toucher, quelquefois son odeur, on aura déjà souvent quelque indication quant à la nature de l'apprêt : un toucher gras est l'indice de la présence de cire, paraffine, huiles, etc. ; un tissu apprêté avec des substances hygroscopiques, telles que glycérine, ou des sels déliquescents, tels que chlorures de calcium, de magnésium, etc., présentera un toucher plus ou moins humide ; au contraire, un tissu apprêté avec des substances amylacées, telles que amidon, farine, etc., sera sec au toucher et, en le déchirant, donnera lieu à la formation d'une véritable poussière. De même, des tissus rendus imperméables avec de la poix, du goudron, des poudres antiseptiques, par du phénol, présenteront une odeur caractéristique.

Extraction des apprêts. — On extraira toujours d'abord avec de l'éther ordinaire ou de l'éther de pétrole, puis ensuite avec de l'eau distillée. On pourra toutefois extraire, en tout premier lieu, les

(1) *Industrie textile*, 1906, p. 232, 276 et 315.

savons de résine avec de l'alcool à 30, 40 p. 100, à chaud.

L'éther ou l'éther de pétrole s'emparent des corps gras, cire, paraffine, résines. L'opération se fera au minimum sur un décimètre carré de tissu, avec une quantité aussi petite que possible de solvant, soit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant permettant aux vapeurs condensées de retomber dans le ballon, soit dans un extracteur Soxhlet. On chauffera au bain-marie jusqu'à l'ébullition du dissolvant pendant une demi-heure à une heure.

Cette extraction à l'éther est faite la première. dans le but d'en faciliter la suivante, à l'eau, en éloignant les corps gras non solubles à l'eau qui recouvrent les substances solubles.

L'extraction à l'eau distillée se fera de la même manière, au bouillon ; on aura soin au préalable de faire plusieurs lavages successifs à l'éther, de façon à bien éliminer de la fibre les dernières traces de substances grasses, et de chasser ensuite complètement l'éther par dessiccation, avant d'entreprendre le débouillissage à l'eau. Ce débouillissage à l'eau se fera lui-même plusieurs fois, et les solutions obtenues seront ensuite mélangées, pour bien éliminer de la fibre les dernières traces de substances solubles.

L'éther et l'eau entraînent avec eux des particules insolubles, qui quittent la fibre mécaniquement. C'est ainsi que l'éther peut entraîner de petites quantités de savon et de sels minéraux, qui se déposeront en laissant reposer ; pour ce qui est du dépôt laissé par l'éther, on le filtrera, le lavera plusieurs fois de suite à l'éther ; on en éliminera ensuite l'éther par dessiccation, et lavera de nouveau le résidu à l'eau distillée bouillante ; celle-ci s'emparera alors des savons et des sels solubles, et laissera sur le filtre les parties non solubles ; la partie filtrée sera alors ajoutée à la solution aqueuse résultant de l'extraction suivante ; la partie insoluble sera analysée séparément.

De même l'extraction à l'eau peut entraîner également des débris de tissus, des sels insolubles, qui se déposeront en laissant reposer. Si la solution aqueuse présente un trouble, constitué généralement par de l'amidon, de la gomme, de l'adragante ou des gommes végétales, il importera de décanter et non de filtrer ; par filtration on pourrait séparer une ou plusieurs de ces substances constituant le trouble, substances qu'il faudrait alors reprendre à l'eau pour les analyser, tandis qu'en réalité l'analyse peut se faire directement sur la liqueur trouble non filtrée.

Le dépôt abandonné par la solution aqueuse est lui-même lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, puis analysé séparément avec le dépôt abandonné par l'éther.

PREMIÈRE PARTIE

ESSAIS PRÉLIMINAIRES

1° *Solution éther ou éther de pétrole.* — On évaporera au bain-marie une portion de la solution et examinera l'aspect du résidu à chaud et à froid ; les substances résineuses se distingueront par leur consistance casseuse à froid ; une consistance dure à la température ordinaire, mais non cassante, indique la stéarine ou la paraffine ; celles-ci fondent vite quand on les chauffe ; une consistance plus molle à la température ordinaire indique la présence d'oléine, il faudra chauffer davantage pour la fondre ; on reconnaîtra également de petites quantités de cire à leur coloration jaune et à la façon dont elles restent collées au fond de la capsule.

On s'assurera de la présence dans le résidu de substances saponifiables de la façon suivante : dans le fond d'un tube à essai on met un petit morceau de potasse ou de soude caustique de la grosseur d'un pois ; on introduit alors la substance à examiner et on chauffe pendant quelques minutes. Si, par addition d'eau, il y a précipitation, trouble ou séparation de gouttelettes huileuses, on est en présence de substances non saponifiables ; si, au contraire, la solution est claire, tout est saponifiable. Les substances saponifiées par ce procédé sont naturellement, tout d'abord, les acides gras libres, puis aussi ce qu'on est convenu d'appeler les corps gras neutres ; tandis que la partie non saponifiée est constituée par de la cire, de la paraffine ou le mélange des deux.

On reconnaîtra les acides gras libres des corps gras neutres en se basant sur ce fait, que, avec des solutions faibles d'alcali carbonaté, les acides gras libres donnent des savons solubles, tandis que les corps gras neutres donnent des savons insolubles, qui précipitent d'eux-mêmes au fur et à mesure de leur formation. On refera donc un deuxième essai de saponification de la même façon que précédemment, mais avec une solution aqueuse de carbonate de soude à 10 p. 100

Dans les deux essais de saponification — alcali caustique et alcali carbonaté — les résines entrent en solution sous forme de savons résineux.

On s'assurera qu'il y a réellement présence de savon dans la solution aqueuse en la séparant, s'il y a lieu, par décantation de la partie non dissoute et en y ajoutant quelques gouttes d'une solution étendue d'acide chlorhydrique ou sulfurique, qui décompose les savons avec mise en liberté des acides gras sous forme de trouble.

Nous venons de voir que les résines se comportent comme les acides gras ; pour les reconnaître, dans le cas où elles sont en présence de corps gras seulement, on pourra traiter directement le résidu de l'évaporation de la solution éthérée avec de l'alcool à 70 p. 100 à chaud, la résine seule entre en solution ; si on étend cette solution alcoolique avec de l'eau, la résine se précipite ; pour en faciliter la préparation, on fera bien de rendre la solution légèrement acide par de l'acide chlorhydrique. La résine précipitée pourra être identifiée, comme nous allons le voir, par la réaction de Storch, applicable directement sur le résidu par évaporation de la solution éthérée.

On chauffe au tube à essai une petite quantité de ce résidu avec un centimètre cube d'acide sulfurique de densité 1,5. Avec presque toutes les huiles minérales et corps gras, l'acide sulfurique reste incolore, on le colore au maximum en jaune ; tandis que si l'on est en présence de résine, la coloration devient rouge jaunâtre ou rouge brun, et quelquefois même rouge pourpre en chauffant légèrement.

Pour reconnaître la présence de savons de résine dans la solution résultant de l'essai de saponification avec un alcali carbonaté, on opérera de la façon suivante : on précipite la solution aqueuse avec un acide minéral, et on ajoute quelques gouttes d'éther, celui-ci s'empare de l'acide gras et de la résine. On lave l'éther à l'eau, sépare l'eau et dessèche l'éther par évaporation sur l'acide sulfurique ou par le vide. On dissout alors à chaud le résidu dans l'acide acé-

tique anhydre, puis refroidit et fait agir l'acide sulfurique de densité 1,5. La présence de résine donne lieu à la formation d'une coloration allant du rouge au bleu.

2° *Solution aqueuse.* — On s'assurera tout d'abord de la présence de matières organiques ou minérales : pour cela, on évaporera et calcinera sur une lame de platine dans la partie oxydante de la flamme d'un bec Bunsen, ou plus simplement dans une capsule de porcelaine, quelques gouttes de la solution ; on pourra déceler déjà les sels ammoniacaux directement par la sublimation de ces sels sous forme de vapeurs blanches. Ces mêmes sels ammoniacaux peuvent ainsi être mis en évidence en additionnant la solution aqueuse de quelques gouttes d'une solution de soude caustique et chauffant légèrement : il y a dégagement d'ammoniaque gazeux, reconnaissable à son odeur caractéristique.

S'il y a des matières organiques en présence de matières minérales, on évaporera et calcinera une première portion de la solution aqueuse, et fera l'analyse minérale des cendres ; sur une autre portion, on fera l'analyse des substances organiques. Remarquons que l'on pourra ainsi déterminer directement les substances minérales se trouvant sur un tissu ou une fibre quelconque, par calcination et analyse minérale des cendres ; en même temps qu'on retrouve ainsi les substances minérales introduites par l'apprêt, on olicile également, mais sans les distinguer, celles amenées par les mordants, si mordançage il y a, ou par la teinture. Il sera donc bon de faire toujours ces deux procédés simultanément, ce qui permettra de déterminer sous quelle forme les sels métalliques se trouveront sur le tissu, soit sous forme de sels solubles introduits avec l'apprêt, soit sous forme insoluble introduits alors sous cette même forme avec l'apprêt, ou introduits par mordançage.

Comme nous le verrons plus loin, les sels métalliques insolubles introduits par l'apprêt seront reconnaissables eux aussi, puisque ceux-là surtout se trouvent entraînés mécaniquement par les extractions à l'éther et à l'eau.

Naturellement, si dans la solution aqueuse on ne trouve pas trace de substance organique, il sera inutile de calciner, et l'analyse minérale se fera directement sur la solution. Si l'on est en présence à la fois de substances organiques et de substances minérales solubles, on fera bien de précipiter ces dernières avec le moins de carbonate de soude possible, puis de filtrer, avant de commencer la recherche des substances organiques.

Sur une portion de la solution aqueuse on recherchera l'amidon, la dextrine, la gomme, l'adragante, les gommes végétales, la gélatine, l'albumine, en ajoutant 8 parties d'alcool à 90-96 p. 100. Toutes ces substances seront précipitées à la fois, ou bien la solution deviendra trouble. On ajoutera alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu. De petites quantités de gommes qui, à l'alcool, ne donnent qu'un léger trouble, précipitent alors complètement sous forme de flocons caractéristiques, tandis qu'une colle ou gélatine précipitée complètement par l'alcool se réduit en partie.

L'amidon et la dextrine pourront être mis en évidence sur la solution aqueuse par la réaction à l'iode. Si la solution est alcaline, on la neutralise au préalable avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. L'amidon donne avec l'iode une coloration bleue caractéristique, tandis que la dextrine donne une coloration rouge vineux à rouge violet. Si l'on est en présence d'un mélange de dextrine et d'amidon, et que la dextrine domine, la coloration sera d'abord rouge, puis passera bientôt au bleu ; si c'est l'amidon qui domine, on aura de suite une coloration bleue, tandis que sur les bords on aura formation d'une auréole violette, auréole qui, elle-même, ne tardera pas à disparaître pour devenir à son tour complètement bleue.

La présence de gommes, gomme adragante, gomme végétale, sera décelée, en présence d'amidon ou de dextrine, au moyen d'acétate basique de plomb ; si on ajoute en effet quelques gouttes d'une solution d'acétate basique de plomb sur une partie de la solution aqueuse à examiner, les gommes adragantes et gommes végétales sont précipitées sous forme de flocons généralement blancs, rarement bruns, tandis que l'amidon ne donne qu'un trouble sans précipité et que la dextrine reste en solution. Il y a lieu cependant de remarquer qu'en présence de sulfates, carbonates, phosphates, silicates alcalins, on obtient également un précipité ; on éloignera donc ces sels solubles, en les précipitant par tout autre sel qu'un sel de plomb : soit par exemple par le nitrate de baryum, et filtrant ; sur la solution filtrée on fera alors l'essai à l'acétate de plomb.

La dextrine et la glucose se trouveront directement sur la solution aqueuse, en y ajoutant quelques centimètres cubes de liqueur de Fehling et chauffant jusqu'au bouillon. La glucose et la dextrine réduisent la liqueur de Fehling en donnant lieu à la formation d'un précipité rouge d'oxyde de cuivre, soit instantanément, soit après un moment toujours très court. On aura soin de ne pas prolonger l'ébullition trop longtemps, car, dans ce cas, les gommes végétales donneraient également le même précipité rouge.

La colle, la gélatine et l'albumine peuvent être décelés en ajoutant à la solution aqueuse à analyser un excès d'une solution concentrée de tannin ; il se forme avec ces substances un précipité ou un trouble intense. Beaucoup de colles végétales, de même que certaines colles d'amidon, donnent avec la solution de tannin un précipité ou trouble analogue ; mais le précipité dû à la gélatine, précipité qui est un tannate de gélatine, se redissout partiellement par addition d'acide chlorhydrique.

Pour reconnaître la colle ou la gélatine, on fera de préférence la réaction du biuret :

A une partie de la solution aqueuse à analyser on ajoute quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre, et rend alcalin par de la soude caustique en léger excès de façon à avoir une solution claire ; on obtient alors, soit aussitôt, soit après avoir laissé déposer un moment, soit en chauffant légèrement, une coloration violette caractéristique. Comme la réaction se fait le plus facilement avec beaucoup de gélatine et très peu de réactif, on aura soin, si la solution à analyser est très étendue, de le concentrer le plus possible par évaporation au bain-marie. Lorsque l'on est en présence de quantités très faibles de gélatine, la coloration violette n'apparaît que très lentement, et, dans ce cas, il est bon d'agiter violemment de temps en temps pour amorcer en quelque sorte la réaction. Comme les substances albuminoïdes donnent également cette même réaction, on devra donc les coaguler au préalable et filtrer, pour chercher ensuite la gélatine dans la solution filtrée.

Les substances albuminoïdes pourront être aussi décelées directement sur la solution aqueuse à ana-

lyser par le procédé suivant : on y ajoutera un peu de ferrocyanure de potassium et quelques gouttes d'acide acétique ; il se produit alors un trouble ou un précipité. La sensibilité de la réaction est influencée par la quantité relative des réactifs et par le degré de dilution de la solution renfermant l'albumine. Toutefois, cette réaction ne pourra être concluante dans le cas où la solution renfermerait des sels de zinc, ceux-ci donnant également un précipité blanc de ferrocyanure de zinc, de même que dans le cas où la solution renfermerait des savons, puisque ceux-ci sont précipités, ou mieux décomposés en acide gras libre insoluble et acétate de soude, par l'action de l'acide acétique.

De même, si sur de l'acide nitrique, ou tout autre acide minéral contenu dans un tube à essai, on verse lentement et avec précaution une solution d'albumine, il y a à la surface de contact formation d'un précipité blanc et opaque d'albumine. En présence de savons, il se forme un même précipité blanc d'acide gras mis en liberté par l'acide minéral.

Dans le cas où l'on se trouverait en présence d'un mélange d'albumine et de savon, il sera facile de séparer l'albumine par le procédé suivant : on coagulera l'albumine, en même temps qu'on précipitera les acides gras des savons, au moyen d'un acide minéral (nitrique). On chauffera jusqu'au bouillon, puis filtrera ; la partie insoluble sera lavée à l'eau sur le filtre, puis reprise par une solution de carbonate de soude à 10 p. 100 à chaud ; tandis que les acides gras se dissoudront en se saponifiant pour reformer des savons, l'albumine restera non dissoute et coagulée. On recherchera alors l'albumine non soluble, comme nous le verrons ultérieurement.

Une solution d'albumine seule coagule quand on la chauffe ; la coagulation se fera d'une façon plus nette et plus sûre en opérant avec une solution étendue ; on lui fait subir plusieurs ébullitions prolongées et on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide acétique. La coagulation ne se fait pas simplement à l'ébullition, mais surtout à l'addition d'acide. Si l'on est en présence de solution alcaline, on devra la neutraliser au préalable, sans toutefois la rendre acide. En solution alcaline, les substances albuminoïdes subissent une décomposition ; et dès qu'on les traite par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, elles précipitent sous la forme d'un trouble laiteux, constitué par de la caséine insoluble dans l'éther.

Quant aux savons, nous venons de voir qu'ils précipitent par les acides minéraux, généralement sous forme de trouble ; si l'on chauffe le précipité, un trouble se rassemble et monte à la surface de la solution sous forme de goutte huileuse. La présence de particules résineuses dans le précipité indique la présence de savons de résine dans la solution aqueuse. Pour déceler la résine, on filtrera le précipité et fera sur le résidu insoluble la réaction de Storch.

Comme les solutions des substances albuminoïdes donnent, ainsi que nous l'avons vu, par addition d'acide, un trouble analogue à celui donné par les savons, on pourra, pour les distinguer, employer également la méthode très simple suivante : on chauffera la solution précipitée, et tandis que les acides gras et les résines seules fondent pour former une goutte huileuse, l'albumine ne bouge pas. En outre, en reprenant par l'éther après refroidissement, les acides gras et les résines s'y dissolvent, tandis que les substances albuminoïdes restent insolubles, et sur la partie non soluble on fera donc la réaction caractéristique de l'albumine.

3° *Substances insolubles restées en suspension dans l'eau ou dans l'éther.* — Ces substances peuvent être minérales : sulfates de chaux, de baryte, oxyde de plomb, talc (silicate de magnésie), china-clay, kaolin (silicates d'alumine), carbonate de baryte, outremer, etc. ; ou organiques : albumines, débris de la fibre elle-même, ou débris végétaux apportés par des amidons impurs employés dans l'apprêt. En soumettant à l'analyse, au microscope d'un grossissement de 200-250, on reconnaîtra facilement la plupart de ces substances.

On examinera sur la lame de platine, ou dans un creuset de porcelaine, si, après calcination, il reste un résidu, ce qui est l'indice de substances minérales. Celles-ci seront donc analysées directement sur les cendres.

On reconnaîtra l'albumine insoluble par la réaction du biuret. La plupart du temps, cependant, l'albumine reste fixée sur la fibre, c'est-à-dire ne quitte pas celle-ci, sous forme insoluble dans les extractions à l'éther ou à l'eau. La réaction du biuret devra alors être faite directement sur la fibre. L'opération est toutefois très délicate dans le cas où la fibre est de la soie, qui seule donne déjà la réaction du biuret. On traite donc l'échantillon par de l'eau froide dans un tube à essai ; on rend alcalin par addition de soude caustique, et verse par-dessus quelques gouttes de liqueur de Fehling. Au bout d'un certain temps, la fibre prend une coloration violette. Pour plus de sûreté on opérera comparativement avec un échantillon que l'on saura complètement exempt d'albumine.

Quant aux bleus d'outremer, ils quittent facilement la fibre par un simple débouillissage à l'eau, et se déposent sous forme d'une poussière bleue très fine. Pour mettre en évidence les bleus d'outremer, on mettra dans un tube à essai une petite quantité de ce dépôt bleu, ou bien une petite quantité de la solution elle-même avec son précipité, et on traitera par de l'acide chlorhydrique étendu ; il y a alors dégagement, en faisant bouillir, d'hydrogène sulfuré, reconnaissable facilement par le papier à l'acétate de plomb.

DEUXIÈME PARTIE

ANALYSE DÉTAILLÉE DES APPRÊTS

Nous allons étudier, dans ce qui va suivre, d une façon plus approfondie, l'analyse des apprêts en général. Nous supposerons donc pouvoir disposer de quantités suffisantes de marchandises à examiner, de façon à pouvoir en isoler et étudier les éléments constitutifs de l'apprêt. Avec cette méthode d'analyse, il sera donc possible d'étudier un apprêt non seulement sur une fibre, mais surtout et plus facilement quand il sera en nature, soit sous forme liquide, soit sous forme de pâte ou d'émulsion. Nous laisserons naturellement de côté l'analyse de tout ce qui est substance minérale, comme appartenant au ressort de la chimie minérale, pour nous occuper seulement des substances organiques. Nous reprendrons donc d'abord la solution aqueuse, produit de l'extraction à l'eau distillée ; puis la solution dans l'éther des acides gras provenant de la précipitation des savons par un acide minéral, — et finalement la solution éther ou éther de pétrole produit de l'extraction primordiale — et nous ne reviendrons pas sur

la partie insoluble déposée dans la solution aqueuse ou dans l'éther.

A. — Solution aqueuse.

Le tout premier essai est celui à l'alcool (ainsi qu'il a été dit dans les essais préliminaires); il donne un précipité, ou il n'en donne point; on fait ensuite la recherche des savons, par addition d'un acide minéral à la solution aqueuse.

Premier cas : *L'alcool ne donne pas de précipité; il n'y a pas de savon.* — La solution renferme donc ou de la glucose, ou de la glycérine, ou du sucre. Ce dernier étant d'un prix élevé n'est que rarement employé en apprêt.

La solution aqueuse est partagée en deux parties égales; une partie est traitée avec de la liqueur de Fehling jusqu'à complète coloration bleue; si aussitôt, ou après l'avoir laissé reposer quelque temps, la coloration devient jaune, ou jaune verdâtre, ou qu'il se produise directement un précipité rouge de cuivre oxydulé, il peut y avoir de la glucose. Comme il peut toujours se trouver dans la solution de faibles quantités de dextrine ou de gommes végétales qui, vis-à-vis de la liqueur de Fehling, présentent la même réaction réductrice, il sera bon, pour identifier la glucose, de refaire encore l'essai suivant : sur une nouvelle prise de la liqueur à analyser, on ajoutera quelques centimètres cubes d'une solution normale d'acétate de cuivre, constituée par une partie d'acétate de cuivre cristallisé, 15 parties d'eau distillée et 1 p. 100 d'acide acétique 6° Baumé. La glucose seule produit une réduction, soit aussitôt, soit après avoir laissé reposer quelques minutes.

Pour déterminer la glycérine, on évapore la deuxième partie de la solution aqueuse, sur le bain-marie, jusqu'à n'avoir plus qu'un reste sirupeux. On y ajoute alors six à sept fois son volume de bisulfate de potasse et on chauffe jusqu'à fusion complète; si l'on est en présence de glycérine, il se dégage alors une forte odeur caractéristique d'acroléine (graisse brûlée). On ne confondra pas toutefois avec l'odeur d'acide sulfureux résultant de la réduction du bisulfate par les matières organiques. On fera bien, dans les cas douteux, de répéter la même réaction comparativement avec de la glycérine pure.

On pourra aussi opérer d'après le procédé suivant : après s'être convaincu de la présence de glucose, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse et on ajoute 4-5 volumes d'alcool pur 95-98 p. 100, puis la même quantité d'éther sulfurique. Les sucres restent non dissous, tandis que la glycérine entre en solution dans le mélange alcool-éther. On laissera reposer en flacon bien bouché pendant vingt-quatre heures, de façon à lui laisser déposer les sucres, ou bien on filtrera. En évaporant ensuite le mélange alcool-éther, on isolera donc complètement la glycérine, tandis que les sucres auront été isolés par décantation de la solution. Ces derniers pourront aussi bien être repris directement par l'eau sur la solution éthérée, et les deux solutions seront ensuite séparées.

La solution aqueuse renfermant les sucres est alors traitée de la façon suivante : on la met dans une capsule de porcelaine et rend alcalin avec de la soude caustique. On porte au bouillon et ajoute goutte à goutte de la liqueur de Fehling, en remuant continuellement jusqu'à ce que, après précipitation d'oxydule rouge de cuivre, il y ait formation d'une coloration bleue, ne disparaissant pas, même après un fort bouillon. On filtre, rend la solution acide par de l'acide sulfurique et fait bouillir environ dix minutes, rend à nouveau alcalin avec de la soude caustique, ajoute à nouveau de la liqueur de Fehling, et chauffe jusqu'au bouillon. On observe alors s'il y a formation d'une nouvelle réaction colorée, qui est, dans ce cas, celle du sucre proprement dit.

Pour la recherche de la glycérine dans la solution alcool-éther, on évaporera d'abord cette solution au bain-marie, jusqu'à n'avoir plus qu'une quantité juste suffisante pour pouvoir être transvasée dans un tube à essai. On essayera, comme précédemment, la réaction au bisulfate de potasse, et observera le dégagement d'acroléine. Pour constater ce dégagement avec certitude, on fera arriver les gaz dégagés par la réaction dans une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux.

Cette solution de fuchsine décolorée devra être préparée juste avec la quantité nécessaire d'acide sulfureux; autrement dit, ce dernier ne devra pas s'y trouver en excès. La présence d'acroléine dans le gaz dégagé fait revenir la solution au rouge fuchsine primitif. Si les sucres ont été bien séparés, la formation d'acide sufureux résultant de l'action du bisulfate sur la matière organique (ici glycérine) est à peu près nulle.

On peut encore différencier les sucres de la glycérine par le procédé suivant, dû à Barfœd : on ajoute à la solution aqueuse, réduite au préalable jusqu'à consistance sirupeuse, 6-8 volumes d'acool concentré; on verse alors peu à peu dessus, et en remuant constamment, une solution alcoolique de potasse (1 partie potasse caustique dans 10 parties d'acool) aussi longtemps qu'il se forme un précipité; celui-ci est constitué par de la glucose ou de la succharose avec de la potasse.

Au début le précipité est fin et ne se dépose pas, mais au bout d'un certain temps, surtout si l'on est en présence de saccharose, ce précipité s'épaissit, devient compact et dur, à tel point qu'il est alors très facile de le séparer de la solution alcoolique pour le laver à l'alcool. On redissout alors le précipité dans l'eau et neutralise par addition d'acide oxalique; on ajoute ensuite 4-5 volumes d'alcool pour séparer, en le précipitant, l'oxalate de potasse formé. On laisse reposer et filtre. Par évaporation de la solution filtrée on obtient le sucre, que l'on détermine ainsi qu'il a été dit. Quant à la solution alcoolique de potasse, de laquelle on a séparé les sucres précipités à l'état de combinaison avec la potasse, elle renferme donc la glycérine. Cette solution alcoolique de glycérine est presque toujours troublée lorsqu'on y insuffle du gaz carbonique ou simplement de l'air, ce qui pourra déjà servir à reconnaître la présence de la glycérine. Dans tous les cas, on acidule par de l'acide sulfurique la solution alcoolique de glycérine et de potasse; il y a alors précipitation de sulfate de potasse insoluble en milieu alcoolique, on laisse reposer et on filtre. Sur la solution filtrée on recherchera la glycérine. Si l'on veut une séparation plus complète de la glycérine, on pourra de nouveau mélanger cette solution filtrée avec une égale quantité d'eau, on neutralisera avec du carbonate de soude et évaporera à sec. On reprendra alors le résidu par l'alcool qui s'emparera de la glycérine, et fixe sur cette solution alcoolique la réaction de l'acroléine.

Deuxième cas : *L'alcool donne un précipité, il n'y a point de savon.* — Les substances précipitables à l'alcool que nous allons examiner sont donc : ami-

don, dextrine, gomme adragante, gommes végétales, gélatine et albumine. Le précipité obtenu par l'alcool est filtré, lavé plusieurs fois à l'alcool, puis repris par l'eau. Quant à la liqueur filtrée, elle renferme donc les sucres et la glycérine, que l'on analysera comme il a été dit.

En reprenant le précipité par l'eau, il peut se faire qu'il ne s'y dissolve plus complètement : la partie non soluble sera constituée par de l'albumine ou de petites quantités d'amidon.

Si le précipité obtenu avec l'alcool a été séché avant qu'on le reprenne à l'eau, sa dissolution en sera beaucoup plus longue ; il conviendra donc de laisser seulement bien égoutter l'alcool et de reprendre aussitôt par l'eau.

Nous examinerons donc les deux parties constituantes du précipité : celle qui se dissout dans l'eau et celle qui ne s'y dissout plus.

a) Partie soluble dans l'eau. — Recherche et séparation de l'amidon et de la dextrine. — On s'assure de la présence de ces substances par la réaction à l'iode, comme il a été dit dans les essais préliminaires. On évapore alors une certaine quantité de la solution aqueuse (voire même de la solution primitive avant précipitation à l'alcool) jusqu'à un faible volume ; on ajoute alors de l'alcool jusqu'à obtenir un trouble intense, on laisse reposer et on filtre. Par cette opération l'amidon est à peu près complètement précipité, tandis que la dextrine reste toujours en certaine quantité en solution. On essayera donc de nouveau la réaction à l'iode sur la liqueur filtrée, et déterminera ainsi la dextrine beaucoup plus nettement.

S'il y a beaucoup de dextrine en présence de très peu d'amidon, la réaction directe de l'iode donne surtout la coloration rouge de la dextrine tandis que la réaction bleue de l'amidon pourra être complètement masquée. Pour déceler alors l'amidon, on opérera de la façon suivante d'après Burkard : Une partie de solution aqueuse (reprise par l'eau du précipité obtenu avec l'alcool) est précipitée avec précaution par de l'alcool jusqu'à obtenir un léger trouble seulement ; la solution légèrement troublée est alors chauffée jusqu'à complète redissolution du trouble. On ajoute alors une petite quantité de tannin et laisse refroidir. L'amidon se précipite alors en flocons que l'on sépare par filtration, lave et sèche et sur lesquels on fait la réaction à l'iode. Il est à observer que, le tannin absorbant lui-même une certaine quantité d'iode, la quantité nécessaire pour obtenir la coloration bleue sera légèrement plus grande que dans le cas habituel de l'amidon seul.

Recherche des gommes, adragante et gommes végétales. — La solution aqueuse (reprise par l'eau du précipité obtenu par l'alcool) est traitée avec de l'acétate basique de plomb en excès : les gommes, gomme adragante et gommes végétales, sont alors précipitées sous forme gélatineuse, puis sous forme plus compacte, par simple agitation.

Nous remarquons que si l'apprêt renferme déjà de la gomme et de l'adragante, il y entrera rarement en même temps des gommes végétales ; de même si l'apprêt renferme des gommes ordinaires et des gommes végétales, on y met rarement encore de l'adragante, puisque les propriétés de l'adragante et des gommes végétales sont à peu près semblables.

Le précipité obtenu avec l'acétate basique de plomb est alors filtré et lavé à fond avec de l'eau distillée. La solution filtrée renferme alors en dissolution la dextrine, l'amidon, la gélatine, tandis que les gommes restent sur la fibre à l'état de combinaison insoluble avec le plomb. On laisse alors bien égoutter le précipité sur le filtre, et y verse de l'acide acétique jusqu'à le recouvrir complètement ; on laisse alors filtrer lentement. Le plomb et la gomme, cette dernière en particulier si elle s'y trouve seule, et qu'on n'a pas séché avant la reprise à l'acide acétique, entrent en solution. Si, outre la gomme ordinaire, nous sommes en présence de gomme adragante, il reste sur le filtre un liquide sirupeux filtrant difficilement : la plupart du temps, même après un repos de plusieurs heures, il reste sur le filtre une masse blanchâtre gélatineuse, qui, si on la reprend par l'eau bouillante, n'entre que très lentement en solution. La gomme ordinaire et l'adragante peuvent donc se différencier par ce traitement, bien que, toutefois, de petites quantités d'adragante entrent en solution avec la gomme et passent en même temps au travers du filtre.

Dans le cas où l'on est en présence de gommes végétales, en procédant de la même façon avec l'acide acétique, on obtient également sur le filtre une masse gélatineuse, déjà reconnaissable à son simple aspect, de la masse laissée par l'adragante. En reprenant par l'eau, cette masse gélatineuse entre en solution. De même que pour l'adragante, nous remarquerons que de petites quantités de gommes végétales passent toujours en solutions avec la gomme dans l'acide acétique. Il faudra donc examiner séparément la solution acétique passée à travers le filtre et le précipité insoluble ou masse gélatineuse restée sur le filtre :

1° *Essai de la solution acétique.* — On traite à la liqueur de Fehling jusqu'à ce que le précipité formé de sulfate de plomb commence à se redissoudre : on ajoute alors de la soude caustique jusqu'à complète disparition du précipité, agite, chauffe légèrement et laisse reposer à la température ordinaire. S'il y a de la gomme, il se sépare tout de suite, ou bien, après un temps assez court, de petits flocons blancs se rassemblent en grande partie à la surface du liquide. La gomme adragante et les gommes végétales, de même que la dextrine et la gélatine, présentent également le même trouble, mais le trouble reste cependant dans la solution bleue sans monter à la surface. En l'absence de gomme ordinaire, on reconnaîtra de petites quantités d'adragante ou de gommes végétales dans la solution acétique : en l'agitant avec environ 6 fois son volume d'alcool, on obtiendra un trouble floconneux ou même un précipité.

Si l'apprêt renferme en même temps des substances minérales solubles dans l'eau, telles que des sulfates, phosphates, silicates alcalins, ou sulfates de zinc, de magnésie, etc., ces substances précipitent également à l'acétate basique de plomb ; et en reprenant le précipité sur le filtre, par de l'acide acétique, la solution filtrée obtenue est trouble, par suite de l'entraînement de ces substances minérales mal solubles dans l'acide acétique. Ce trouble disparaît toutefois par addition de liqueur de Fehling et ne gêne rien à la recherche de la gomme par la réaction que nous venons de décrire.

2° *Précipité ou masse gélatineuse non dissoute par l'acide acétique.* — L'aspect et le toucher de ce résidu sont des caractéristiques assez certaines pour reconnaître les diverses gommes employées, si toutefois ces gommes n'entrent pas entre elles en mélange dans la constitution de l'apprêt.

La gomme adragante forme une masse gonflée

plus ou moins filandreuse, ne s'altérant pas au contact de l'air, c'est-à-dire ne devenant ni jaune ni brune. L'agar-agar est une masse gélatineuse plus filandreuse que l'adragante, ne s'altérant pas à l'air. Le lichen d'Islande forme une masse gris sale gélatineuse. La gomme de Carrage forme une masse gonflée jaunâtre ressemblant à de la colle.

Ces données ne peuvent plus servir naturellement au cas où l'on se trouve en présence simultanée de sulfates, phosphates ou silicates minéraux qui restent mélangés sur le filtre avec les gommes non dissoutes, sous forme de sels de plomb insoluble. On fera donc un essai d'apprêt comparatif.

Pour une détermination plus approchante de ces gommes, on prendra le précipité ou masse gélatineuse par de l'eau bouillante de façon à en dissoudre le plus possible en les séparant de ce fait de sels de plomb insolubles. On additionnera à une portion de la solution claire obtenue 8 fois son volume d'alcool et par agitation on remarquera que: la gomme adragante donne un précipité incolore floconneux, prenant souvent un aspect filandreux caractéristique; l'agar-agar donne un précipité floconneux incolore; le lichen d'Islande donne un précipité floconneux, se déposant lentement en masse blanche ; la gomme de Carrage donne un précipité floconneux transparent.

A une autre portion de la même solution aqueuse séparée des sels de plomb insolubles, on ajoute une solution de tannin à 5-10 p. 100, en excès. La gomme adragante reste claire et ne présente aucun changement par addition ultérieure d'acide chlorhydrique étendu. L'agar-agar reste d'abord clair, mais donne bientôt un précipité incolore et floconneux par addition d'acide chlorhydrique. Le lichen d'Islande donne déjà un trouble avec la solution de tannin, et ce trouble augmente encore par addition d'acide chlorhydrique.

Comme réaction caractéristique de la gomme de Carrage, il est à mentionner la façon dont elle se comporte vis-à-vis d'une solution de baryte ou d'alun à 10 p. 100: il se produit un précipité volumineux ; cette réaction n'a pas lieu dans les autres gommes.

Recherche de la gélatine. — Une partie de la solution aqueuse (reprise par l'eau du précipité obtenu avec l'alcool) est portée au bouillon ; puis on y ajoute 2 ou 3 gouttes d'acide acétique ou acide nitrique étendu, et continue à bouillir quelques instants jusqu'à complète coagulation des matières albuminoïdes. On filtre et rend la solution alcaline en y ajoutant quelques gouttes de soude caustique. On traite alors à la liqueur de Fehling et chauffe légèrement: une coloration violette, soit instantanée, soit après avoir laissé reposer, est l'indice de la présence de gélatine dans la solution. Si l'on n'est pas également en présence de gommes, ce dont on se sera assuré par l'essai précédent à l'acétate basique de plomb, on pourra, au lieu de liqueur de Fehling, opérer, avec le même succès, avec une ou deux gouttes d'une solution de sulfate de cuivre à 10 p 100. On devra éviter d'employer un excès de liqueur de Fehling ou de sulfate de cuivre, qui donnerait un précipité devenant noir en chauffant, ce qui masquerait la réaction de la gélatine.

A une autre portion de la solution aqueuse (reprise par l'eau du précipité obtenu avec l'alcool) on ajoute de la solution de tannin en excès ; il se forme alors un trouble ou précipité de tannate de gélatine. L'amidon et les colles végétales donnent cependant le même trouble avec la solution de tannin; mais tandis que, par addition d'acide chlorhydrique, ce trouble est encore augmenté, celui donné par la gélatine se redissout.

b) Partie insoluble dans l'eau (en reprenant par l'eau le précipité obtenu par l'alcool). — Cette partie devenue insoluble ne peut être constituée que par des substances albuminoïdes et par de l'amidon, quand ce dernier a déjà été décelé par l'iode dans la partie soluble dans l'eau. Cette partie insoluble est détachée du filtre avec de l'eau, où elle se met en suspension.

Pour y déceler l'albumine, on en transvase une certaine quantité dans un tube à essai et fait la réaction du biuret. [Voir essais préliminaires (1).]

Une autre partie est portée au bouillon avec le réactif de Millon (2), qui donne en présence d'albumine une coloration jaunâtre, virant peu à peu au rose.

Pour déceler l'albumine, on peut encore employer le procédé suivant : on ajoutera un peu de la partie insoluble, qu'on aura au préalable complètement séchée, à un mélange de 1 volume d'acide sulfurique concentré et 2 volumes d'acide acétique cristallisable : l'albumine donne alors, lentement à froid, plus rapidement à chaud, une coloration violet rouge caractéristique. (La gélatine ne donne pas cette réaction.)

Ou bien, si l'on traite une nouvelle parcelle de la partie insoluble avec de l'acide nitrique concentré, à chaud, puis au bouillon, on a formation, en présence d'albumine, de petits flocons jaunes.

Remarque. — La mise en évidence des matières albuminoïdes peut également se faire sur la solution aqueuse résultant de l'extraction de la fibre à l'eau distillée (voir les essais préliminaires), sans qu'il soit nécessaire de les précipiter par l'alcool et de reprendre par l'eau les parties solubles. Dans ce but, on acidule avec un peu d'acide acétique ou d'acide nitrique et on chauffe. L'albumine se précipite et, sur le précipité obtenu, on peut faire les réactions indiquées. On s'assurera toutefois que la solution ne contient pas de savons dont les acides gras se sépareraient en même temps que l'albumine.

Pour mettre en évidence l'amidon constituant également la partie non soluble, on fera directement sur cette partie insoluble la réaction à l'iode, comme il a été dit.

Troisième cas : *L'alcool ne donne pas de précipité, il y a des savons.* — On décomposera les savons au moyen d'un acide minéral, qui mettra en liberté les acides gras non solubles ; on dissoudra ceux-ci dans l'éther et on décantera les deux solutions. La solution éthérée sera analysée comme nous le verrons plus loin. La solution aqueuse renfermant les sucres et la glycérine sera analysée d'après la méthode déjà indiquée.

Quatrième cas : *L'alcool donne un précipité, il y a des savons.* — On précipitera d'abord avec l'alcool: l'amidon, la dextrine, les gommes, la gélatine et l'albumine ; le précipité sera analysé séparément,

(1) Voir pp. 367 et 368.

(2) *Réactif de Millon.* — On dissout 1 partie de mercure dans 2 parties d'acide nitrique de densité 1,42 à froid d'abord; puis en chauffant légèrement. Quand la solution est complète, on ajoute au liquide le double de son volume d'eau, on laisse reposer et on décante la portion claire.

ainsi qu'il a été indiqué ; sur la solution filtrée, on précipitera les savons avec un acide minéral, on reprendra à l'éther et on séparera les deux solutions, aqueuse et éthérée, qu'on analysera séparément.

B. — Solution dans l'éther des acides gras provenant des savons.

On s'assurera tout d'abord, par la réaction de Storch (essais préliminaires), de la présence ou non de substances résineuses.

Premier cas : *La solution aqueuse ne renfermait pas de savons de résine.* — Par évaporation de la solution éthérée, on mettra les acides gras en liberté et on devra, pour leur analyse exacte, s'attacher surtout à déterminer leurs constantes physiques (point de fusion, chiffre de saponification, d'iode, etc.). Un essai comparatif d'apprêt s'impose donc.

Deuxième cas : *La solution aqueuse renfermait des savons de résine.* — On évapore la solution éthérée et on traite le résidu à chaud avec de l'alcool à 80 p. 100 jusqu'à dissolution aussi complète que possible : on précipite alors avec une solution alcoolique d'une partie de chlorure de calcium anhydre et 15 parties d'alcool à 80 p. 100, à laquelle on ajoute de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On laisse refroidir et on filtre. Le précipité laissé sur le filtre est constitué par des sels de chaux, des acides stéarique et palmitique et de petites quantités de sels de chaux de l'acide oléique. La solution renferme les sels de chaux de l'acide oléique et de la résine (acide picrique). La solution filtrée est acidulée avec de l'acide chlorhydrique étendu et on chauffe. La résine se précipite alors d'une façon caractéristique (masse résineuse), tandis que l'oléine forme un trouble laiteux également caractéristique ; ce trouble laiteux a rarement lieu avec la résine seule. Le mélange de résine et d'oléine précipitées par l'acide chlorhydrique peut alors être redissous dans l'éther, pour les séparer de la solution aqueuse. Sur l'éther on fera la réaction de Storch, caractéristique de la résine.

Quant au précipité resté sur le filtre constituant les sels de chaux des acides stéarique et palmitique, il sera mis en suspension dans l'eau et précipité par l'acide chlorhydrique étendu. Les acides gras libres ne seront identifiés qu'au moyen de leurs constantes physiques.

Barfoed recommande le procédé suivant, pour séparer complètement la résine des acides gras (procédé préconisé pour le dosage des résines) :

Le mélange acide gras-résines est traité à 100° sur un bain-marie avec une solution de soude caustique contenant une partie de soude en solution de densité 1,1 et six parties d'eau, jusqu'à complète dissolution. On aura soin de ne pas employer un excès d'alcali. On évapore alors à sec, pulvérise le résidu et le dessèche complètement dans une étuve à 100° C. On porte alors la poudre dans un flacon bien sec, que l'on remplit d'alcool exempt d'eau, dans la proportion de 10 centigrammes d'alcool pour 1 gramme de poudre; on ferme le flacon hermétiquement, l'entoure d'un drap épais, et porte le tout pendant quelques minutes dans un bain-marie à 80° C. Les savons de résine et une partie des savons gras se dissolvent, mais tandis que ces derniers précipitent en grande partie déjà par refroidissement, les savons de résine restent en solution. On ouvre alors le flacon et on ajoute à la solution alcoolique environ cinq fois son volume d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther exempt d'eau, ce qui a pour effet de précipiter complètement les savons des acides gras, sous une forme épaisse et volumineuse. On laisse reposer environ vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps pendant les premières heures. Après que le précipité s'est déposé, on filtre. La solution filtrée est évaporée à sec ; on reprend par l'eau et on met l'acide résineux en liberté par addition d'acide sulfurique étendu. Le précipité constitué par de la résine seule est alors analysé (réaction de Storch). Sur le filtre se trouvent les sels de soude des acides gras, ou savons ordinaires ; on les reprend par l'eau et traite avec l'acide sulfurique étendu. Ces acides gras précipités sont repris par l'éther et identifiés d'après leurs constantes physiques.

C. — Solution éther de pétrole (extraction a l'éther).

Ici, plus qu'ailleurs, il faudra disposer de grandes quantités de substances dissoutes, si l'on veut par des séparations pouvoir les mettre toutes en évidence.

On évaporera la solution et, suivant la nature du résidu, suivant que l'on aura décelé des parties saponifiables, on sera conduit aux essais qui suivent.

Comme nous l'avons déjà dit, la solution éther de pétrole renfermera les graisses, cires, paraffines, résines.

Premier cas : *Le résidu par évaporation de la solution est liquide à la température ordinaire.*

a) Il n'y a pas de substances non saponifiables (à la soude caustique) ni d'acides gras libres (saponifiables au carbonate). — On essayera la solubilité du résidu dans l'alcool absolu et dans l'acide acétique cristallisable. D'après Gérard, 1.000 parties d'alcool absolu dissolvent à 15° C. :

Huile d'olive	36	grammes.
— de chanvre	53	—
— de lin	70	—
— de colza	15	—
— de sésame	41	—
— d'amande	39	—
— de pavot	47	—
— de coton	67	—

(L'huile de ricin se distingue par sa solubilité en toute proportion dans l'alcool et sa non-solubilité dans le pétrole.)

Pour les essais de solubilité dans l'acide acétique cristallisable, d'après Valenta, on mélangera l'huile avec son volume d'acide acétique de poids spécifique 1,05 et on chauffera.

L'huile de ricin se dissout complètement à la température ordinaire 14-20° C. ; les huiles d'olive, de coton, de palmier, de sésame, d'amande, ne se dissolvent très bien qu'à partir de 23° C. et jusqu'à la température d'ébullition de l'acide acétique cristallisable ; les huiles de navet et de colza ne sont qu'imparfaitement dissoutes à la température d'ébullition de l'acide acétique. On pourra aussi déterminer les constantes physiques de l'huile à analyser et même auparavant la purifier par une saponification suivie d'une décomposition par un acide minéral.

b) Il n'y a que des acides gras saponifiables au carbonate de soude. — Il peut se faire cependant que l'huile à analyser renferme de petites quantités,

à l'état de traces, de corps gras neutres (saponifiables aux alcalis caustiques) et que ces corps gras neutres aient passé inaperçus dans les essais préliminaires. Pour se convaincre de la présence de ces traces, Geitel recommande le procédé suivant :

On dissout 2 grammes environ de l'acide gras à examiner dans 15 centigrammes d'alcool absolu et on verse sur 15 centigrammes d'ammoniaque ; en agitant, si les graisses neutres sont en quantité suffisante, il se forme un trouble instantanément ; si ces graisses neutres sont en quantité plus faible et que la solution ammoniacale reste, de ce fait, parfaitement claire, on y ajoutera lentement et prudemment un peu d'alcool méthylique ; il se formera alors un trouble léger à la surface de contact des deux alcools. Si l'on est en présence d'huile de palmier, ou d'huile fortement colorée, cette réaction sera moins visible. Si la recherche des corps gras neutres n'a rien donné, on soumettra alors l'huile à analyser à la détermination de ses constantes physiques.

Pour séparer complètement les corps gras neutres des acides gras, Wilhem Massot recommande le procédé suivant : Traiter environ 10 grammes de l'huile à analyser avec 5 grammes de carbonate de soude calciné, chauffer sur le bain-marie pendant une heure en agitant ; ajouter ensuite de la pierre ponce pilée finement, de façon à faire une pâte bien homogène ; extraire ensuite cette pâte avec de l'éther. Les huiles neutres entrent alors en solution et peuvent être mises en évidence dans la solution éthérée comme nous l'avons indiqué précédemment. On aura soin de bien laver la solution éthérée avec de l'eau distillée, pour la débarrasser complètement de toute trace de savon qui aurait pu être entraînée mécaniquement. La pâte restant après extraction à l'éther, qui renferme les savons de soude des acides gras, est extraite à chaud avec de l'alcool par évaporation et décompose le savon de soude par l'acide sulfurique. On déterminera la nature des acides gras isolés.

c) *Il y a des substances non saponifiables ; il n'y a pas de résine.* — On peut s'assurer de la présence de petites quantités de substances saponifiables (acides gras et graisses neutres) par le procédé suivant dû à Lux : On prend environ 5 centigrammes du corps gras à examiner, que l'on chauffe dans un tube à essai avec un petit morceau de soude caustique, jusqu'à fusion complète, pendant une à deux minutes. En présence de quantités d'huile grasse supérieures à 10 p. 100, il se dégage une odeur caractéristique de graisse brûlée, et au moindre refroidissement la solution s'épaissit. Pour s'assurer de la présence de plus petites quantités d'huile grasse, jusqu'à 2 p. 100, Lux recommande le procédé suivant :

On prépare un bain de paraffine à l'aide de deux vases s'emboîtant l'un dans l'autre et entre lesquels on verse déjà de la paraffine fondue, jusqu'à moitié de la hauteur. Le vase interne sera lui-même rempli de paraffine jusqu'au même niveau. (Tout ceci, à seule fin de pouvoir obtenir dans le bain de paraffine intérieur une température constante de 200 à 210° C., dont on s'assurera à l'aide d'un thermometre placé entre les deux vases.) On chauffe alors le système des deux vases, soit dans un bain d'huile lourde, soit dans du sable. On place dans le bain de paraffine ainsi préparé deux tubes à essai renfermant chacun quelques centimètres cubes de l'huile à analyser. Dans l'un de ces tubes on introduit quelques copeaux de sodium métallique, et dans l'autre quelques morceaux de soude caustique. On abandonne le tout pendant une demi-heure ou une heure à cette température de 200-210° C., puis on retire les tubes à essai. Le contenu de l'un de ces tubes et même souvent le contenu des deux se prend alors en masse par refroidissement, si l'on est en présence d'huiles grasses.

Si l'on veut séparer à la fois, dans une huile à analyser les acides gras libres, les graisses neutres et les graisses minérales non saponifiables, on traitera au carbonate de soude, comme il a été décrit sous *b*) et on reprendra à l'éther ; celui-ci s'empare des graisses neutres et des huiles minérales, tandis que la pierre ponce retient les savons de soude des acides gras ; la solution éthérée est distillée et le résidu saponifié alors par la soude caustique.

d) *L'huile renferme des résines saponifiables.* — On chauffe une assez forte proportion de l'huile à examiner avec une solution alcoolique de carbonate de soude, constituée avec 1 partie de cristaux de soude, 3 parties d'eau et 7 parties d'alcool à 30 p. 100 (7 parties d'alcool à 30 p. 100 sont obtenues avec 2 parties d'alcool 93 p. 100 et 5 parties d'eau). La résine et les acides gras entrent en solution, tandis que les graisses neutres restent non dissoutes. La solution alcoolique est traitée par de l'acide sulfurique étendu, pour en précipiter la résine et les acides gras. Ceux-ci sont alors séparés comme il a été indiqué.

e) *L'huile renferme des substances non saponifiables et des résines non saponifiables au carbonate de soude.* — C'est la partie insoluble de l'essai précédent. On se trouve donc en présence d'un mélange d'huiles minérales et d'huiles de résine, ou bien en présence d'huiles de résine seulement. Les huiles minérales se caractérisent déjà par leur fluorescence, surtout quand on agit sur un mélange à volumes égaux d'huile et d'acide sulfurique concentré, ou qu'on étend avec de l'éther.

Pour reconnaître la présence d'huiles de résine, Storch recommande le procédé suivant : agiter 1-2 centigrammes de l'huile à analyser avec 1 centigramme d'acide acétique anhydre ; laisser reposer et décanter la partie claire constituée par l'acide acétique et l'huile de résine dissoute et ajouter alors à la partie liquide séparée une goutte d'acide sulfurique. L'huile de résine donne lieu à la formation d'une coloration violet rouge caractéristique.

D'après Renard, si on mélange 10 à 12 gouttes d'huile de résine avec une goutte d'une solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique concentré, il se forme une coloration pourpre caractéristique ; on obtient le même résultat avec le bromure stanneux.

Les huiles de résine se dissolvent en toute proportion dans l'acétone, tandis que les huiles minérales demandent, pour s'y dissoudre, plusieurs fois leur volume de dissolvant. Dans le cas de mélange d'huiles de résine et d'huiles minérales, la quantité restant non dissoute d'huile minérale dépendra donc de la quantité plus ou moins grande du dissolvant.

f) *Mélange de graisses neutres, acides gras, huiles minérales, huiles de résine.* — On en traite 20-30 grammes avec du carbonate de soude, ajoute de la pierre ponce, reprend à l'éther comme il a été décrit. Les huiles neutres, huiles minérales et huiles de résine, entrent en solution.

L'éther est distillé et le résidu soumis à la sapo-

nification à la soude caustique, puis repris à l'eau. La solution aqueuse est traitée par l'acide sulfurique.

La pâte de pierre ponce, après extraction à l'éther, est reprise à l'eau et examinée de la même façon.

Deuxième cas : *Résidu solide ou fluide à la température ordinaire* (graisses, cires, paraffine).

a) Il n'y a pas de substances non saponifiables, pas d'acides gras libres en quantité importante : il n'y a que des graisses neutres. — On prendra les constantes physiques du résidu ; si c'est possible, on éliminera les acides gras, pour déterminer leurs constantes physiques et les solubilités dans l'alcool ou l'acide acétique.

b) Il n'y a pas de substances non saponifiables, par contre il y a beaucoup d'acides gras libres. — On opérera comme il a été dit pour la détermination des corps gras neutres en présence des acides gras, d'après la méthode de Geitel.

c) Il y a des substances saponifiables, mais il n'y a pas de résine. — Les substances non saponifiables sont séparées et identifiées d'après leurs constantes physiques ; les acides gras sont eux-mêmes identifiés après qu'on les aura mis en liberté dans la solution de savon, par addition d'acide sulfurique. Il peut se faire que les corps gras solides soient constitués par des glycérines, des acides stéarique ou palmitique. Les savons de ces acides se troublent par refroidissement de leur solution aqueuse, de sorte que la reprise des substances non saponifiées par l'éther ou l'éther de pétrole est rendue très laborieuse. Dans ce cas on opérera de la façon suivante, d'après Ollen et Thomson :

On traite 10 grammes de la substance à analyser par une solution alcoolique de soude caustique en resserrant constamment jusqu'à formation d'une mousse persistante. On précipite alors avec 15 centigrammes d'alcool méthylique et chauffe à nouveau jusqu'à complète redissolution des savons. On ajoute par petites portions 5 grammes de carbonate de soude calciné, en remuant bien, puis 50-70 grammes de sable pur ou de pierre ponce. On sèche au bain-marie pendant une vingtaine de minutes, puis on extrait au Soxhlet avec de l'éther de pétrole vers 80° centigrades. Les huiles neutres restent insolubles, sous forme de savons, et peuvent être séparées par une extraction à l'alcool étendu, d'où l'on précipite les acides gras par l'acide sulfurique. La partie non saponifiable passe en solution dans l'éther de pétrole et est analysée comme il a été décrit.

Si le mélange gras renferme de la cire, celle-ci restera non dissoute dans l'essai de saponification. On attribue cette partie insoluble à un alcool gras qui constitue la majeure partie de la cire. Par agitation avec de l'éther, cet alcool gras entre en solution tout comme la paraffine, et on a un mélange de cire et de paraffine que l'on analyse comme nous le verrons.

Donc, si nous sommes en présence de cire ou de paraffine, les acides gras obtenus par l'action de l'acide sulfurique sur les savons ne pourront plus être mis en évidence d'une façon pratique, puisqu'ils renfermeront les acides gras apportés par la cire.

d) Huiles et résidus saponifiables. — La séparation se fait comme il a été dit pour les huiles saponifiables.

e) Cire-paraffine. — Si la cire est seule, on la reconnaîtra facilement à première vue à son aspect : sa couleur généralement jaune, quelquefois verte ou brune ; son odeur est également caractéristique.

Elle est insoluble à froid, mais partiellement soluble à chaud dans l'alcool ; elle est soluble à chaud dans l'éther, mais précipite en partie par refroidissement.

La paraffine seule présente une nuance blanche caractéristique, feuilletée et sans odeur ; elle est peu soluble dans l'alcool, facilement dans l'éther, particulièrement à chaud. Les différentes sortes de paraffine se distinguent entre elles par leur plus ou moins de dureté, et aussi par leur point de fusion plus ou moins élevé. Certaines qualités présentent une structure nettement cristalline.

Lorsqu'il s'agit d'un mélange de cire et de paraffine, pour les séparer on saponifie ainsi qu'il a été dit précédemment de la solution éthérée qui renferme la cire et la paraffine, on distille l'éther et on fait bouillir le résidu pendant 1-2 heures, dans un extracteur à reflux, avec son volume d'acide acétique anhydre. La paraffine ne se mélange pas à l'acide acétique et reste à la surface sous forme liquide, tandis que la cire s'éthérifie et entre en solution. On peut alors filtrer ; la solution filtrée laisse alors précipiter la cire quand on étend d'eau.

On purifie la cire en la lavant plusieurs fois à l'eau bouillante et détermine son point de fusion.

f) Corps gras neutres, acides gras, substances non saponifiables, résines. — La séparation se fait comme il a été décrit. Toutefois, si les acides gras ne sont pas en quantité considérable, on pourra encore opérer de la façon suivante :

20 à 30 grammes du mélange sont saponifiés avec de la potasse alcoolique ; on sépare l'alcool par distillation, étend d'eau et sépare la partie non saponifiée. La saponification et la séparation peuvent encore se faire d'après le procédé Allen et Thomson.

Troisième cas : *Le résidu est constitué par des résines.*

a) Colophane. — C'est une masse transparente, jaune, souvent brune, dont le point de fusion est très variable, entre 90 et 100° centigrades. Elle distille dans la vapeur d'eau. En la chauffant, elle laisse dégager une odeur désagréable de résine.

La colophane est soluble dans l'esprit-de-vin, l'acétone, le sulfure de carbone. Les solutions obtenues sont fluorescentes. Les colophanes sont saponifiables par les solutions alcooliques des alcalis caustiques ou carbonatés.

b) Résine de pin. — Elle est reconnaissable à son aspect, sa coloration variant du jaune pâle au brun ; elle peut être tendre ou dure à la température ordinaire, à cause de l'eau qu'elle renferme.

Elle se dissout en laissant un trouble dans l'éther et le chloroforme ; elle est saponifiable par les alcalis caustiques.

c) Gomme laque. — La coloration varie du jaune clair au brun foncé et forme une masse opaque. A chaud elle est d'abord molle, puis devient fluide en dégageant une odeur caractéristique. Elle se dissout à raison de 10 p. 100 dans l'éther ; se dissout à chaud dans les solutions aqueuses d'alcali caustique, de carbonate de soude, de borax.

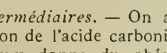
Dans l'ammoniaque la gomme laque gonfle et se dissout peu à peu. Elle est précipitée de ses solutions alcalines par addition d'acide.

REVUE DES JOURNAUX

MATIÈRES COLORANTES

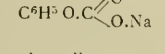
MATIÈRES COLORANTES (Revue des) pendant le premier trimestre de 1906, par M. C. **SCHWALBE** (*Chem. Zeits.*, 1906, p. 347).

Produits intermédiaires. — On admet généralement que l'action de l'acide carbonique sur le phénolate de sodium donne du phénylcarbonate de sodium,



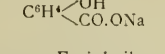
$$C^6H^5O.C\begin{cases}O\\O.Na\end{cases}$$

puis du salicylate de sodium,



$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}$$

D'après Tijmstra et Eggink, il se forme d'abord l'acide phénolsodium-carbonique,



$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.OH\end{cases}$$

car si l'on fait agir l'ammoniaque sur le produit de la réaction, ce gaz est absorbé en notable quantité, ce qui n'arrive pas avec le salicylate de sodium.

On sait qu'en présence de potasse caustique, les oxydants, comme le chlorate ou le nitrate de potasse, transforment l'acide anthraquinonemonosulfonique en alizarine. Graebe et Kraft ont employé comme oxydant le peroxyde de plomb, pour les crésols, les acides toluyliques et les acides toluènesulfoniques. Dans certains cas, les rendements ont été fort bons, de 86 p. 100 dans le cas de l'*o*-crésol.

La même réaction a été étudiée par Friedlaender et Loew Beer : les résultats avec l'oxyde de cuivre, comme oxydant, sont très satisfaisants. Mais il est peu probable que l'on puisse préparer industriellement l'acide salicylique avec l'*o*-crésol, car celui-ci doit toujours être séparé de ses isomères, et il faut employer des réactifs coûteux pour le transformer en acide salicylique, tandis qu'en partant du phénol on n'a recours qu'à l'acide carbonique.

Le cas de l'acide *p*-toluènesulfonique est intéressant : la fusion avec la potasse seule donne de l'acide *p*-oxybenzoïque, tandis qu'en ajoutant de l'oxyde de plomb on obtient l'acide benzoïque, le groupe SO^3H se trouvant remplacé par de l'hydrogène.

On connaît la facilité avec laquelle les atomes de chlore se laissent remplacer dans les noyaux aromatiques, quand les éléments substituants sont suffisamment négatifs. Par exemple, on obtient les acides benzaldéhydesulfoniques en chauffant les benzaldéhydes chlorées avec une solution aqueuse de sulfites alcalins, ou sous pression. D'après les Farbwerke de Hoechst, il se forme aussi de notables quantités de produits secondaires diazotables, dont on peut éviter la formation en opérant en solution alcoolique, dans laquelle le sulfite est en suspension.

La substitution d'un hydroxyle dans les diazoïques a aussi reçu des perfectionnements. La simple ébullition de la solution du sulfate de diazoïque donne souvent de mauvais rendements. La maison Kalle et Cie a indiqué, pour le gaïacol, l'introduction du diazo de l'*o*-anisidine dans du bisulfate de soude fortement chauffé.

Ullmann recommande de verser la solution de diazoïque, par exemple celui de la *p*-nitro-*o*-toluidine, dans de l'acide sulfurique étendu (1 : 2) bouillant. Enfin la Société des usines du Rhône chauffe le diazoïque de l'*o*-anisidine en solution aqueuse avec du sulfate de cuivre et obtient ainsi nettement le gaïacol.

La B. A. S. F., dans une série de brevets, a décrit le remplacement de groupes négatifs par un hydroxyle dans les sels orthosubstitués de diazonium. Noelting et Battegay ont établi les limites de la réaction.

La réaction, au moyen de bicarbonate ou de l'acétate de soude, se fait facilement avec l'acide (2. 5. 6) trichloraniline-*o*-sulfonique et l'acide *o*-nitraniline-*p*-sulfonique, mais est imparfaite avec l'acide (2.5) dichloraniline-4-sulfonique et l'acide 2-chloraniline-4-sulfonique.

Kalle et Cie ont montré que l'α et le β-naphtol se chlorent très bien au moyen de l'hypochlorite de sodium. On obtient le chloro-2-naphtol avec 1 molécule de NaOCl et 1 molécule de α-naphtol ; le β-naphtol donne naissance au 1-chloro-2-naphtol. Ces deux corps présentent de l'intérêt pour les colorants azoïques et l'indophénol.

La préparation des anhydrides des acides organiques monobasiques, en traitant leurs sels par le chlore et l'acide sulfureux, ou bien du chlorure de sulfuryle, se produit beaucoup plus facilement, d'après la *Verein für Chem. Ind.*, avec un mélange de sels de soude et de chaux, qu'avec un de ces sels seul.

Colorants azoïques. — Les dérivés sulfonés des (1. 2) et (2.1) aminonaphtols passaient pour non diazotables. J.-R. Geigy et Cie ont trouvé que leur diazotation est possible en présence d'un peu de sels de cuivre et en l'absence d'acides minéraux. Ces nouveaux diazoïques, que d'après Bamberger il faut considérer comme des diazo-oxydes, donnent naissance à des colorants orthoxymonoazoïques, à traiter par le chrome ou le cuivre, remarquables par leur solidité.

D'après la B. A. S. F., on obtient des acides diazonaphtolsulfoniques de cette classe, en partant des acides 1-chloro-2-naphtylamine sulfoniques, par diazotation et traitement ultérieur par le bicarbonate de soude. Ces derniers seraient plutôt des nitrosamines, car ils ne se copulent qu'à température élevée, tandis que diazo-oxydes se copulent à froid immédiatement. D'après Kalle et Cie, les acides diazo-oxydesulfoniques peuvent être préparés par l'action du nitrite de zinc, ou d'un mélange de nitrite de soude et de sulfate de zinc. Les acides o-diazooxynaphtalènesulfoniques sont stables et peuvent être transformés en produits plus sulfonés.

La tétrazotation de l'*o*-*p*-d'aminophénol est très spéciale et ce corps devrait, par suite de sa constitution, correspondant à la *m*-toluylènediamine, donner du brun Bismarck. La tétrazotation s'explique chez les dérivés sulfonés ou carboxylés en ortho du *o*-*p*-diaminophénol par l'action protectrice des groupes acides, qui empêchent la copulation.

Dans le domaine des laques, on trouvera peut-

être intéressant le remplacement du jaune de chrôme, sensible à l'hydrogène sulfuré, par les combinaisons de l'aniline ou de l'α-naphtylamine avec des pyrazolones.

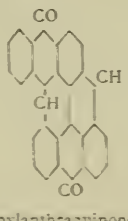
Colorants d'anthracène. — D'après Heller, on peut obtenir l'acide benzoylbenzoïque, presque avec le rendement théorique, au moyen du benzene et de l'acide phtalique, en présence du chlorure d'aluminium. Il est transformé nettement en anthraquinone par l'acide sulfurique concentré.

Dienel a décrit la (1-4) anthraquinone dérivée de l'α-anthrol par diazotation, réduction en 4-amino-1-anthrol et oxydation de ce dernier.

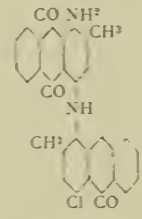
Noelting et Wortmann ont étudié les diaminoanthraquinones et soumis à un examen critique les travaux de leurs devanciers.

Prud'homme a étudié les produits de réduction de l'alizarine par la poudre de zinc, à froid, en milieu faiblement acide. Traités par l'ammoniaque, ils donnent, ainsi que l'anthranol de Roemer, l'alizarinimide, trouvée et étudiée auparavant par les Farbenfabriken d'Elberfeld. Cette même maison a obtenu, par fusion de l'érythroxyanthraquinone avec la soude et la potasse caustique, outre l'alizarine, un nouveau corps, qui provient probablement de deux molécules d'érythroxyanthraquinone soudées avec élimination d'un hydrogène. L'hydrosulfite de soude et la soude caustique donnent un leuco dérivé, facilement soluble dans les alcalis. Le corps jouit, du reste, d'une parfaite stabilité.

D'après la B. A. S. F., si l'on fait réagir le cuivre en poudre sur la 1. halogène-2-méthylanthraquinone, il se forme la 2,2-diméthyl-1,1-dianthraquinonyle. En la traitant par des agents déshydratants, il se forme, avec départ de 2 molécules d'eau, un colorant pour cuve, teignant comme la rhodamine.



Les halogène-méthylanthraquinones donnent avec le chlorure cuivrique des dérivés de la dianthraquinonylamine. La 4-chlor-1-amino-2-méthylanthraquinone donnera par exemple le corps :



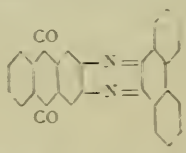
Ces nouveaux corps doivent donner des colorants bleus pour laine très solides.

D'après les Farbwerke de Hoechst, les α-α-dinitroanthraquinones ne sont que très difficilement attaquées par le méthylate de sodium, tandis que les α-β-dinitro-anthraquinones sont facilement transformées en éthers diméthyliques. Si l'on n'emploie que la quantité de méthylate correspondant à un groupe nitro, la méthylation se fait seulement dans la position β. Il est donc facile de préparer des corps comme la 1-nitro-6-méthoxyanthraquinone, ou la 1,7-nitrométhoxyanthraquinone. Comme ces éthers sont aisément décomposables, après une réduction préalable, on peut arriver aux aminooxyanthraquinones correspondantes.

Les ethers de la série de l'anthraquinone servent à introduire des restes d'amines substitués : par exemple, en partant de la 4-nitro-1-méthoxyanthraquinone, on peut, avec la *p*-toluidine préparer la 1,4-di-*p*-tolyldiaminoanthraquinone. L'éther diphénylique de l'anthrarufine donne avec la monomethylamine la 1,5-diméthyldiaminoanthraquinone.

L'anthrarufine n'est attaquée par le chlore qu'en solution dans l'acide acétique glacial. Si l'on emploie, comme l'a indiqué Wedekind et C°, des températures supérieures à 100° (140°), on peut obtenir des dérivés chlorés en milieu aqueux, comme l'acide sulfurique étendu. En remplaçant le chlore par des restes d'amines aromatiques, il se forme des colorants bleus.

L'éther de l'acide chlorocarbonique donne, avec les aminoanthraquinones, des urethanes, qui se transforment par nitration en dérivés orthonitrés, tandis que la nitration directe donne surtout des paradérivés. Par réduction, on obtient des o,o-diaminoanthraquinones, qui peuvent, par union avec les dicétones, donner des azines :



Ces colorants azinïques sont connus sous le nom de *colorants d'indanthrène*. L'indanthrène C est un dibromo et tribromoindanthrène. L'indanthrène S provient de la β-monoaminoanthraquinone par fusion, entre 200° et 300° : quand la température monte à 350°, on obtient le flavanthrène. Le mélanthrène est dérivé des diaminoanthraquinones. Le fuscanthrène est le résultat de la fusion, avec la potasse, du produit de condensation de la formaldéhyde et de la diaminoanthraquinone. Le cyananthrène provient de fusion, avec la potasse, du benzanthraquinoyle, et le violanthrène de celle de la benzanthrone.

Colorants des oxazines et des thiazines. — La formaldéhyde réagit avec les gallocyanines, comme celle qui provient de la nitrosodiéthylaniline et de l'acide gallamique, en présence des acides organiques ou minéraux. Les produits de condensation, qui teignent sur mordants de chrome en bleu vert, sont transformés, par les oxydants, en colorants teignant en bleu. Par réduction, on obtient des leucodérivés, qui teignent en nuances beaucoup plus bleues que les leucodérivés des gallocyanines ordinaires.

Des gallocyanines tirant sur mordants sont aussi formées par la condensation du bleu Célestine (nitrosodiethylaniline et gallamide) et des colorants analogues avec les acides aminobenzoïques.

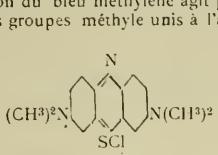
L'oxydation, par l'air, de l'o-aminophenol en solu-

tion aqueuse conduit à 2 dérivés oxaziniques isomères, que Kehrmann a pu isoler à l'état de composés monoaétyles. On peut aussi obtenir avec l'o-amino-o-crésol un dérivé oxazinique, tandis que l'oxydation de l'o-amino-*m*-crésol et de l'o-amino-*p*-crésol semble agir dans un sens différent.

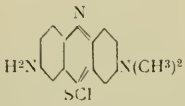
Kehrmann réfute, par une série d'expériences, les objections faites par Hanzsch à la structure orthoquinoïde des colorants d'oxazines et de thiazines.

Ce dernier avait déclaré l'impossibilité, pour l'azur méthylène, de posséder cette constitution, mais Kehrmann a montré que ce colorant n'est pas une sulfone, mais une tri ou une diméthylthionine.

L'oxydation du bleu méthylène agit pour enlever en partie les groupes méthyle unis à l'azote.

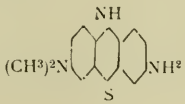


(Bleu méthylène)



(Azur méthylène)

Gnehm a montré déjà qu'il existe une relation entre les thiazines et certains colorants au soufre. Ses nouvelles recherches ont pour objet de voir si les mercaptans ou les disulfures de la série des thiazines ont le caractère de colorants au soufre. Le vert méthylène (bleu méthylène nitré) fut réduit et diazoté, mais la réaction ne donne que de mauvais rendements. Par contre, le bleu méthylène chauffé en tube scellé avec une solution alcoolique d'ammoniaque se transforme en une thiazine, qui possède un groupe NH^2 libre, et constitue une diméthyle-leucothionine.



En diazotant ce corps, traitant le diazoïque par le xanthate de potasse et saponifiant, on arrive à remplacer NH^2 par SH. Le produit obtenu a toutes les propriétés caractéristiques d'un colorant bleu au soufre.

Colorants au soufre. — Les recherches ultérieures de Gnehm ont pour objet la formation des indamines ou de leurs leucodérivés. On a établi qu'elles se forment facilement, quand la *p*-diamine employée est pure et quand on oxyde les éléments bien dissous, pas trop concentrés et à basse température. Les mêmes conditions avaient déjà été indiquées pour la production des indophénols. La *Actienges. für Anilin fab.* a trouvé récemment que l'emploi de l'acét-*p*-phénylènediamine, au lieu de la base simple, donne un bon rendement dans l'oxydation avec les phénols.

Klason, dans un travail sur les sulfhydrates aromatiques, a montré qu'on peut les titrer avec la phénolphtaléine comme indicateur, au moyen des alcalis.

Une découverte hors de pair est celle du colorant soufré rouge, faite par Friedlaender (1). D'après lui, la pourpre des anciens serait un corps de constitution analogue à celle du thio-indigo. On sait que les coquillages produisent des composés organiques sulfurés dans les organes qui renferment la matière colorante.

Indigo. — Depuis une série d'années, les conditions climatériques sont très défavorables à la culture de l'indigo aux Indes.

En 1905, la production a été de 20.000 mounds contre 50.000 en 1904. L'indigo naturel est devenu plus cher que son concurrent artificiel. Et pourtant il se trouve encore en Europe des industriels pour acheter de l'indigo naturel ! D'après Georgievics, 1 kilogramme d'indigo artificiel pur vaut 8,35 marcks et 1 kilogramme d'indigo Bengale, calculé à 100 p. 100, revient à 11,64 marcks.

L'exportation allemande en 1905 a été d'environ 11 millions de kilogrammes, et l'importation de 197.300 kilogrammes. Il ne faudrait pourtant point considérer la culture de l'indigo aux Indes comme finie. L'introduction de variétés de plantes à indigo, résistantes aux intempéries, telles que l'Indigofera erecta, la Javap du Natal, au lieu de l'Indigofera sumatrana ou tinctoria, a donné des résultats avantageux, d'autant plus que le rendement en feuilles de ces variétés est considérablement plus grand. On a aussi proposé de fonder aux Indes une raffinerie centrale pour la fabrication de l'indigo, de manière à préparer un produit uniforme pour les marchés du monde

Aux Philippines la culture de l'indigo serait en progrès.

Relativement à la synthèse de l'indigo, peu de nouvautés à noter.

D'après Wohl et Blank, la meilleure méthode pour préparer la phénylglycine est de partir de l'aniline et de l'acide chloracétique, en présence d'hydrate de potasse et d'alcool.

D'après la B. A. S. F., la réduction de l'indigo peut se faire au moyen du fer agissant sur les combinaisons de l'indigo avec les alcalis. Dans certains cas, ce procédé pourrait être plus économique que ceux à l'hydrosulfite ou à la poudre de zinc. Il permet de préparer des sels de sodium, potassium etc., de l'indigo blanc, à l'état sec et stable.

Relativement à l'indigo halogéné, on peut dire que l'indigo bromé a une nuance plus rouge, une plus grande solidité au frottement et au chlore, mais que, par contre, il se laisse ronger moins facilement que l'indigo ordinaire. Pendant la réduction de l'indigo halogéné, une partie retourne à l'état d'indigo non halogéné. D'après la B. A. S. F., on éviterait cette perte, en réduisant l'indigo halogéné avec de l'indigo blanc en solution alcaline ; l'indigo se sépare et est éliminé par filtration.

Un 4-dinitroindigo a été préparé par J. Schwarz, en partant de l'acide 4-nitro-2-amino-benzoïque.

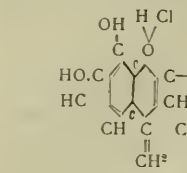
Les Farbwerke, de Hoechst, ont obtenu un colorant vert pour cuve en condensant l'acide dianthranilique (benzidine diorthocarbonique) avec l'acide

(1) Nous renverrons le lecteur pour le thio-indigo aux articles parus dans la *R. G. M. C.*, 1906, p. 213, 214 et 263.

chloracétique, et fondant le produit de condensation avec un alcali.

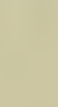
Colorants divers. — La synthèse de la résacétéïne par Nencki et Sieber a été suivie par celle de la gallacétéïne, corps de constitution analogue, qui a été obtenu, en 1881, par fusion de la gallacétophénone avec le chlorure de zinc.

En copulant le trioxybenzène avec la (2,3,4) triméthoxybenzoylacétone en solution acétique et chlorhydrique, on obtient le corps :



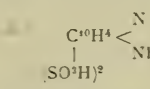
Dans ce colorant, les hydroxyles qui déterminent la faculté de se fixer sur mordants, sont dans le noyau benzénique du noyau benzènepyranol, tandis que les trois hydroxyles du noyau phénylique sont sans action, à ce point de vue.

Si l'on chauffe la naphtazarine avec plus de deux molécules d'hydrate de soude, on obtient la naphtopurpurine,



colorant qui tire sur laine en bain acide en rouge orange, qu'un chromatage transforme en noir rougeâtre. Par impression avec de l'acétate de chrome, on obtiendrait un noir supérieur à celui de la naphtazarine.

En faisant réagir la *m*-nitrobenzaldéhyde sur les acides *o*-naphtylénediamine-sulfoniques, et en traitant par les acides et un réducteur le produit de condensation formé, on obtient des dérivés aminés du phénylnaphtimidazol,



Par fusion avec les alcalis, les SO^3H sont remplacés par OH. Ces nouveaux corps se combinent aux diazoïques, donnent des colorants analogues à ceux de la *Ges. für Chem. Ind.* de Bâle, tels que les rosanthrènes, se laissent diazoter sur la fibre et développer au β-naphtol.

En condensant la 2-chloro-3,5-dinitrobenzophénone avec les amines, Ullmann a obtenu des phénylacridines substituées.

Decker a décrit une série de dérivés méthylés de la phénylacridine, par exemple les tolyl et xylylacridine. Dunstan et Hewitt ont étudié la méthylation de la chrysaniline.

R.

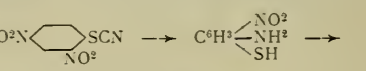
COLORANTS AZOÏQUES, par M. **H. MULLER** (*Zeits. Farben. Ind.*, 1906, p. 338).

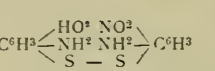
La *Ges. für Chem. Ind.* de Bâle a breveté des colorants azoïques au soufre rouges, obtenus en partant des produits de réduction du dinitrosulfocyanobenzène (B.F., n° 337329, du 5 novembre 1903). L'auteur a étudié la réduction de ce corps au moyen de divers réducteurs.

I. — *Réduction du dinitrosulfocyanobenzène par le sulfhydrate d'ammoniaque alcoolique.*

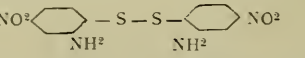
On fait réagir le dinitrochlorobenzène sur le sulfocyanure de potassium en solution dans l'alcool méthylique. Le dinitrorhodanbenzène ainsi obtenu, traité par une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, donne une base rouge, qu'on sépare, au moyen du sulfure de carbone, d'une certaine quantité de soufre libre; elle cristallise en feuillets rouges.

Cette base se forme par réduction d'un des groupes nitro et par saponification du groupe SCN (rhodan). Le nitro-aminophénylmercaptan, formé d'abord, se transforme en dinitrodiaminodiphényldisulfure.

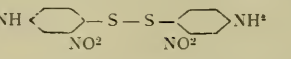




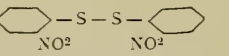
D'après la manière dont le dinitrophénol et l'acide picrique se réduisent avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on pouvait s'attendre à ce que la base rouge ait la constitution suivante :



L'auteur a pu établir que les groupes paranitrés sont réduits et que les groupes orthonitrés restent intacts :



En diazotant une solution alcoolique de la base rouge et en faisant bouillir la solution filtrée du diazoïque, l'auteur a obtenu de petites aiguilles jaunes, brillantes, de point de fusion 192°-193°, identiques avec le 2,2-dinitrodiphényldisulfure de Clève.

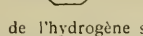


II. — *Colorants azoïques au soufre, dérivés de la base rouge.*

D'après le brevet cité, la base rouge sert de point de départ pour la préparation de colorants azoïques au soufre rouges. L'auteur a étudié celui qui provient du tétrazoïque de cette base et de la β-naphtylamine, copulés en bain acide. Il se dissout difficilement dans la solution aqueuse de sulfure de sodium, mais plus facilement dans la solution alcoolique, qui teint le coton en rouge.

Le même colorant, non nitré, teint de même, mais en nuances plus pâles et non solides à la lumière. On obtient la base correspondante en diazotant la *p*-nitraniline, qu'on transforme en *p*-nitrorho-

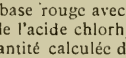
danbenzène au moyen des sulfocyanures de cuivre et de potassium.



On fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une solution de ce corps, faite avec de l'ammoniaque alcoolique. Le groupe SCN est saponifié et il reste à transformer les groupes NO^2 en NH^2, ce à quoi on arrive avec le chlorure d'étain.

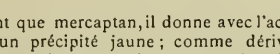
III. — *Réduction complète de la base rouge.*

On empâte la base rouge avec de l'alcool et on l'introduit dans de l'acide chlorhydrique concentré, renfermant la quantité calculée de sel d'étain, puis on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce qu'une prise d'essai mise dans un alcali étendu ne devienne plus rouge. On chasse par évaporation la plus grande partie de l'acide chlorhydrique, précipite l'étain par l'hydrogène sulfuré, et évapore le liquide filtré au bain-marie. On obtient ainsi le chlorhydrate du 2.4-diaminothiophénol,



En tant que mercaptan, il donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune ; comme dérivé de la *m*-phénylènediamine, il donne, avec le nitrite de soude, des corps bruns, et avec le perchlorure de fer, une coloration brun-violet, qui fonce rapidement.

En traitant la solution du chlorhydrate par l'ammoniaque, il se forme un trouble laiteux, qui se transforme rapidement en petites aiguilles jaune clair. Ce corps a pour formule

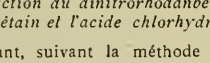


C'est un tétraminodiphényledisulfure.

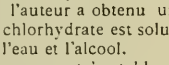
IV. — *Réduction du dinitrorhodanbenzène par le sel d'étain et l'acide chlorhydrique.*

En réduisant, suivant la méthode ordinaire, le dinitrorhodanbenzène par le sel d'étain et l'acide chlorhydrique, l'auteur a obtenu une base cristallisable, dont le chlorhydrate est soluble et le sulfate insoluble dans l'eau et l'alcool.

La base est un corps très stable, qui ne s'oxyde pas comme une diamine et ne se saponifie pas comme un dérivé rhodanique : elle n'a qu'un groupe NH^2 qui se diazote. Pour l'auteur, elle ne constitue pas le diaminorhodanbenzène, mais un isomère, le diaminobenzothiazol :



En traitant de même l'*o*-nitrorhodanbenzène, l'auteur a obtenu l'éther aminophénylé de l'acide isosulfocyanique de A.-W. Hofmann,

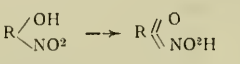


Ce qui confirme l'hypothèse précédente.

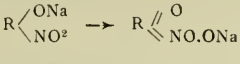
Le diaminobenzothiazol ne se diazote que dans un seul NH^2. Le diazoïque combiné avec la β-naphtylamine donne un colorant, qui cristallise dans le toluène en feuilles jaune rouge et dans l'alcool en aiguilles violettes, et teint directement le coton en nuances jaune rougeâtre. R.

NITROPHÉNOLS (Constitution et couleur des), par M. **A. HANTSCH** (*Berl. Ber.*, 1906, p. 1674).

Les vrais hydrocarbures de la série grasse ou de la série aromatique sont incolores à l'état de pureté, tandis que beaucoup de nitrophénols et tous les sels des nitrophénols sont colorés. On explique généralement cette particularité, en admettant que le caractère de chromophore du groupe nitro est sous la dépendance du groupe hydroxyle auxochrome. D'après l'auteur, cette explication n'est pas admissible, car l'o-nitranisol $C^6H^4 < {OCH^3 \atop NO^2}$ est incolore, l'o-nitrophénol $C^6H^4 < {OH \atop NO^2}$ est peu coloré et son sel de soude l'est beaucoup, et l'on devrait conclure que l'hydrogène est un élément faiblement chromogène, tandis que le sodium le serait fortement. Il vaut mieux admettre que la coloration des nitrophénols correspond à la forme quinoïde et qu'ils sont totalement ou partiellement convertis en *aci*-nitrophénols par transposition intramoléculaire

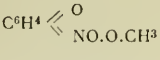


Les sels de sodium,



affecteraient la seconde forme, tandis que, pour les nitrophénols à l'état libre, la première forme dominerait.

L'existence d'éthers colorés d'aci-nitrophénol, comme C^6H^4



qui ne sont pas des électrolytes, est mise en avant par l'auteur, comme un argument contre l'hypothèse, que les substances incolores, comme la phénolphtaléine, peuvent donner des ions colorés par simple dissociation.

La coloration des solutions aqueuses des nitrophénols dépend beaucoup de l'élévation de la température et diminue par le refroidissement.

W.-O. Rabe a décrit deux picrates de thallium, dont l'un est jaune et l'autre rouge. D'après l'auteur, tous les nitrophénols forment des sels jaunes et des sels rouges. R.

NITROPHÉNOLS (Constitution et couleur des), par M. **G. GEORGIEVICS** (*Berl. Ber.*, 1906, p. 1536).

L'auteur s'occupe spécialement de l'acide picrique, qu'il prétend exister sous deux modifications. Les expériences sont les suivantes : de la laine fut teinte avec de l'acide picrique, sur bain acide, au bouillon, ou bien dans les mêmes conditions, mais à la température ordinaire. Cette dernière opération fut prolongée, jusqu'à ce que l'examen colorimétrique des deux bains de teinture eût montré que la même quantité de colorant avait été prise dans les deux essais. La laine teinte à froid

était pourtant beaucoup plus claire que celle teinte au bouillon, mais en la faisant bouillir quelques heures avec une faible quantité d'eau, on constate qu'elle prend la nuance de la laine teinte au bouillon. L'auteur conclut de ces essais à l'existence de deux modifications de l'acide picrique. Cette conclusion est corroborée, à ses yeux, par le fait que l'acide picrique exposé à l'air en couche mince, pendant un temps assez long, se colore fortement par places : on pourrait alors séparer les deux modifications au moyen du benzène dans lequel la modification colorée serait insoluble. Le point de fusion de celle-ci serait plus élevé que celui de l'acide picrique ordinaire : en tout cas elle n'avait point fondu à 230°.

R.

COMPOSÉS AZOXY, par MM. **A. ANGELI ET G. MARCHETTI** (*Chem. Cent.*, 1906, p. 924).

L'aniline et le nitrobenzène, traités par le sodium métallique, forment un composé, de la formule probable

$$C^6H^5N(OONa)NNaC^6H^5$$

Ce corps s'enflamme spontanément à l'air et s'hydrolyse rapidement au contact de l'eau, en donnant une quantité notable d'azoxybenzène.

L'α-naphtylamine et l'α-nitronaphtalène donnent de l'α-azoxynaphtalène.

L'aniline et l'α-nitronaphtalène, d'une part, et le nitrobenzène et l'α-naphtylamine, d'autre part, donnent deux corps isomères, probablement,

$$C^6H^5N = N = O.\ C^{10}H^7$$
$$C^6H^5H = O = N.\ C^{10}H^7$$

La condensation des amines et des dérivés nitrés, en présence de sodium semble être une réaction générale.

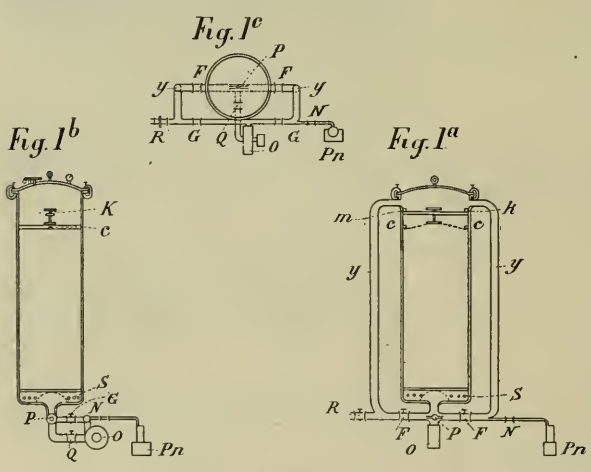
R.

REVUE DES BREVETS

BREVETS FRANÇAIS

MACHINES. — **Appareil permettant le blanchiment et la teinture des cotons, ramies et fibres textiles en préparations de filature** [*E. Steiner*] (B. F. 365793, 1er mai-17 septembre 1906).

La chaudière, figure 1 *c*, vue en coupe, est remplie de coton ; elle est constituée par un corps cylindrique de métal approprié au genre de teinture que l'on veut faire, et est trois fois plus haute que large. Dans le fond se trouve un large tuyau de sortie, recouvert d'une demi-sphère trouée et recouverte elle-même d'une forte plaque trouée reposant sur des arrêts. Entre cette dernière plaque et le fond, se trouve un serpentin de vapeur S pour chauffer. Le coton chargé, on place des plaques trouées retenues par les crochets *c* et la vis de pression V, tenue elle-même par la barre de métal *m* fixée à la chaudière en K. On ferme la chaudière par un couvercle muni d'un manomètre et d'une soupape de sûreté. On introduit le liquide par le robinet R, le liquide vient de réservoirs placés au-dessus de la chaudière.



Appareil à teindre et à blanchir.
Fig. 1 *a*, vue de face ; fig. 1 *b*, profil ; fig. 1 *c*, vue en coupe.

Circulation des liquides chauds. — Les deux robinets F, les deux robinets G et le robinet Q sont ouverts, les robinets R et N sont fermés. On fait marcher la pompe centrifuge O, qui fera circuler le liquide par les tuyaux Y, et on laisse entrer la vapeur dans le serpentin et les injecteurs coniques P, qui feront circuler le liquide par les mêmes tuyaux Y. Le liquide, tout en circulant à travers la masse de coton, se chauffera et la pression montera comme on la réglera.

Circulation des liquides froids. — Le liquide étant dans la chaudière, on ferme le robinet R, on ouvre le robinet N et on fait marcher la pompe hydraulique PN ; on ferme les deux robinets F, on ouvre les deux robinets G et le robinet Q, et on fait marcher la pompe centrifuge O. On arrête la pompe hydraulique quand on est arrivé à la pression voulue. Les opérations terminées, on vide le liquide par R, on ouvre le couvercle et on sort le coton.

Le coton en mèche de bancs à broche peut se

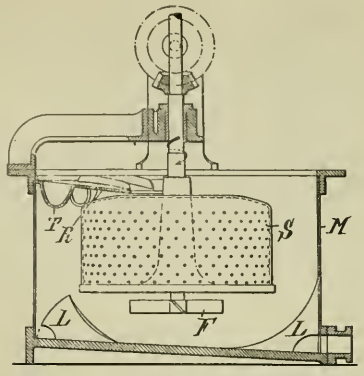
traiter dans cet appareil par le manchon porte-coton décrit dans le brevet français du 9 avril 1906.

Pour la teinture des rubans de carde, il est nécessaire d'employer quelques accessoires décrits dans le brevet.

Turbine à circulation de liquide tinctorial et grand récipient de teinture propre au traitement des matières fibreuses [*Société Gebruder Wansleben et L. Hwass*] (B. F. 364281, 15 mars-18 août 1906).

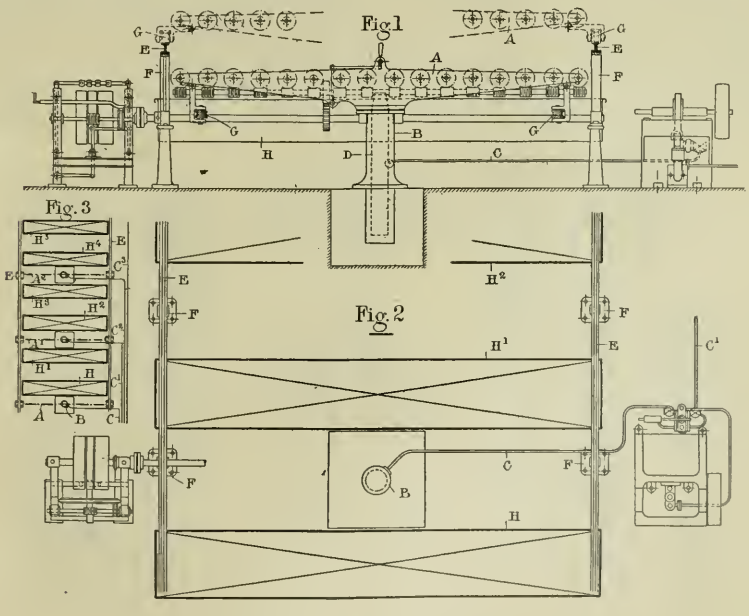
Dans la disposition représentée sur le dessin annexé, on fait circuler le liquide tinctorial, de telle sorte que, sortant du tambour à tamis rotatif S, il soit projeté contre l'enveloppe M de la turbine, où et d'où il est recueilli ensuite par les poches T (ouvertes en bas) du couvercle annulaire R. Ces poches dirigent le liquide vers les surfaces conductrices établies au côté supérieur du couvercle, le long desquelles il retourne dans le tambour. Le tambour rotatif fait tourner le liquide qui se trouve au haut de celui-ci, mais le liquide qui se trouve au-dessous du tambour ne montera pas ; il n'y aura donc jamais que les couches supérieures du liquide qui seront ramenées dans le tambour à tamis par les poches de puisement du couvercle annulaire.

Pour remédier à cet inconvénient et pour assurer un bon mélange de tout le liquide, on adapte sur le fond du récipient extérieur des palettes directrices L, par lesquelles le liquide qui se trouve au fond dudit récipient sera aussi chassé en haut et à travers les poches du couvercle.



Turbine à circulation de liquide tinctorial.

Le liquide tinctorial tourbillonnera par le frottement exercé au fond du tambour, et les palettes L le chasseront en haut entre le tambour et l'enveloppe et à travers les poches T. On pourra, en général, se dispenser d'adapter les ailettes agitatrices connues F, attendu que le frottement au fond du tambour suffit pour mettre le liquide en mouvement au fond du récipient.



Appareil à teindre automatique.
Fig. 1, élévation ; fig. 2, plan ; fig. 3, schéma d'installation.

Perfectionnement dans les métiers servant à la teinture mécanique des matières filamenteuses en écheveaux [*C. Corron*] (B. F. 364692, 28 mars-27 août 1906).

Le but de la présente invention est de simplifier le problème de la teinture mécanique, en rendant mobile l'élément cadre du métier, c'est-à-dire celui qui porte les écheveaux et les organes qui servent à donner les mouvements nécessaires.

Les figures 1 à 3 représentent l'application de l'invention à un appareil Corron.

A indique un élément-cadre, muni de ses porte-matteaux avec leur système de commande, et reposant à sa partie centrale sur une colonne B formant cylindre hydraulique en communication par le tuyau C avec une pompe placée à un endroit convenable.

Dans ce cylindre se meut un piston D, dont l'extrémité, de forme conique, pénètre librement dans une ouverture de même forme pratiquée à la base de l'élément-cadre, qui peut ainsi être soulevé lorsqu'on fait arriver de l'eau sous pression sous le piston D.

A chaque bout du métier, sont disposés des rails E, portés par des colonnes F à une certaine hauteur permettant de circuler librement au-dessous ; ou bien, si l'on veut réduire la hauteur, ces rails sont sectionnés ou articulés aux points de passage entre les barques, pour ne pas gêner la circulation. Au moment de l'emploi, ces différentes sections sont, bien entendu, raccordées, afin de former une voie ininterrompue pour le passage de l'élément-cadre.

A ses deux extrémités, ce dernier porte un organe de roulement, qui peut être constitué par un galet G disposé de telle sorte que, lorsque le cadre est monté sur rails, il fait saillie en dehors du métier, comme représenté en traits pointillés (fig. 1). Il peut aussi être repoussé au-dessous du cadre, de façon à ne pas gêner sa manœuvre ascensionnelle et descensionnelle

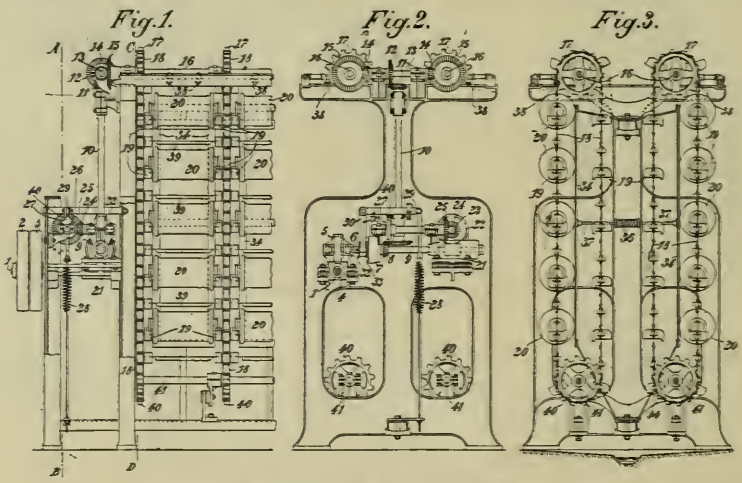
A cet effet, son support est monté à charnière ou à coulisse, avec dispositif d'arrêt à ses deux positions extrêmes.

Le métier travaille dans les conditions ordinaires. Pour le faire passer d'une barque à l'autre, on envoie par la pompe et le tuyau C de l'eau sous pression dans le cylindre B. Le piston D est soulevé et, avec lui, l'élément-cadre A. Lorsque la hauteur voulue a été atteinte, on amène les galets G à leur position extérieure, indiquée en traits pointillés, et on les fait reposer sur les rails E. Tout le système est ainsi mobile et peut être amené au-dessus d'une autre colonne D^1, D^2, etc., suivant la barque H, H^1, H^2, etc., dans laquelle on doit opérer. On abaisse alors le premier piston et on élève celui correspondant à la colonne au-dessus de laquelle le métier est arrêté.

Grâce à son extrémité tronconique, ce piston s'engage facilement dans l'ouverture de l'élément-cadre qu'il soulève légèrement afin qu'on puisse dégager les galets G qui sont repoussés sous le cadre. Puis on fait descendre le piston qui vient faire reposer le cadre sur sa colonne. La commande des porte-matteaux se fait d'une manière identique, quelle que soit la position de l'élément-cadre.

Machine continue équilibrée à arroser et teindre la soie artificielle ou toute autre matière textile, végétale ou animale, enroulée sur bobines [*E. Merit*] (B. F. 364913, 4 avril-31 août 1906).

L'arbre de commande 1 porte, outre les poulies de commande 2 et 3, une vis sans fin 4, qui en-



Appareil à teindre la soie artificielle.
Fig. 1, coupe et vue partielle ; fig. 2, coupe AB ; fig. 3, coupe CD.

grène avec une roue 5 fixée sur un arbre 6. Sur l'arbre 6 est monté fou le manchon extérieur 7 d'un embrayage à friction, qui porte y fixé un pignon denté 8, engrenant avec une roue d'angle 9, fixée sur un arbre vertical 10. Sur cet arbre est fixé un pignon 11, engrenant avec une roue

d'angle 12. Cette dernière est fixée sur un arbre 13 portant deux pignons dentés 14 qui engrènent avec des roues d'angle 15 fixées chacune sur un arbre 16 courant le long de la partie supérieure de la machine et portant des roues 17, sur lesquelles passent les chaînes sans fin 18, auxquelles sont fixés les supports 19 pour les bobines 20. La partie inférieure des chaînes 18 passe sur des roues 40, fixées de chaque côté de la machine sur son arbre commun 41, disposé dans le même plan vertical que l'arbre 16 du même côté

Sur l'arbre 6 est fixée une vis sans fin 21, qui engrène avec une roue 22, fixée sur un arbre 23. Cet arbre porte un pignon 24 engrenant avec une roue d'angle 25 fixée sur un arbre 26, qui porte y fixée une came 27. Contre le pourtour de cette came 27 est maintenu appliqué, par un ressort 28, un bras 29, pivoté en 31 et dont le second bras 30 passe au moyen d'une extrémité fourchue dans une rainure annulaire 32 du manchon intérieur 33 de l'embrayage à friction ; ledit manchon pouvant se déplacer sur l'arbre 6 dans le sens longitudinal, mais ne pouvant tourner sur lui.

Le ressort 28 a la tendance de faire sortir le manchon intérieur 33 du manchon extérieur 7, et de maintenir ainsi l'embrayage à friction à l'état débrayé, de sorte que les arbres 10, 16, les chaînes 18 et les bobines 20 restent au repos tant que le bras 29 est en contact avec la partie cylindrique de la came 27; mais à chaque tour de cette came, son nez 40 fait osciller le levier à deux bras 29, 30 dans le sens de la flèche *x* (fig. 2), de sorte que le manchon 33 est mis en contact avec celui 7, ce qui a pour effet de faire tourner les arbres 10 et 16 et de faire monter les bobines 20, jusqu'à ce que le nez 40 de la came 27 abandonne le bras de levier 29 et que, par l'action du ressort 28, le manchon 33 est écarté de celui 7. Les bobines 20 de la rangée supérieure peuvent être enlevées chaque fois avant le mouvement ascensionnel des autres, et après chaque mouvement ascensionnel une nouvelle rangée de bobines peut être placée sous la dernière rangée du bas de chaque côté de la machine. Par suite de la périodicité du déplacement vertical des bobines, l'enlèvement et le remplacement de ces dernières peut se faire sans qu'on soit obligé d'arrêter la machine.

Derrière les bobines 20 sont disposées, de chaque côté de la machine, des règles verticales minces 34, de préférence en bois, garnies d'une couche de caoutchouc, de telle manière que la garniture en caoutchouc est en contact avec les bourrelets 35 des bobines 20 et que, lors du mouvement ascensionnel des bobines 20, ces dernières frottent sur les règles 34, ce qui a pour effet de faire tourner les bobines autour de leur axe. Des ressorts 36, agissant sur des tiges 37, empêchent les règles 34 de s'écarter des bourrelets 35.

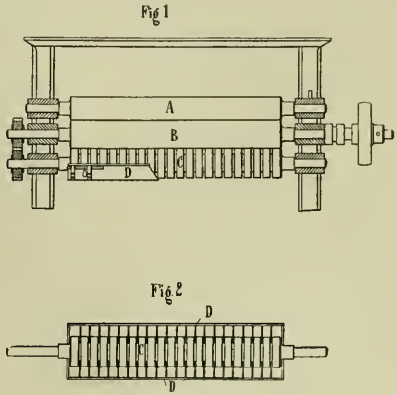
Le liquide arroseur est projeté sur les bobines de la rangée supérieure par des ajutages pulvérisateurs 38, pour tremper ces bobines sur toute leur surface supérieure, et est recueilli dans des rigoles 39 disposées au-dessous des bobines 20, pour être amené, par des ouvertures fines disposées dans le fond des rigoles 39, sur les bobines de la rangée suivante, et ainsi de suite.

Par suite du mouvement ascensionnel périodique des bobines, chaque rangée est soumise graduellement à l'action d'un liquide plus pur et, par suite de leur mouvement de rotation, le liquide arroseur est dirigé sur une autre partie du pourtour des bobines après chaque déplacement vertical de ces dernières.

Procédé pour obtenir des nuances ombrées [*Meister*] (B. F. 361582, 24 juin 1905-13 septembre 1906).

Les teintures ombrées ont été obtenues jusqu'ici par insufflation d'après le procédé de Cadgène ou par teinture ; dans ce dernier cas, les tissus en position fixe subissent le bain de couleur, dont le niveau descend régulièrement et dont la concentration augmente toujours. La réalisation compliquée du premier procédé dépend beaucoup de l'habileté personnelle et la production est fort minime.

Au-dessous du cylindre A et B du foulard ordinaire est adapté un cylindre ou rouleau de transport C, plongeant dans un bac-châssis de teinture D, lequel est divisé en plusieurs compartiments. Le cylindre transporteur C comporte autant de divisions correspondant aux compartiments du bac-châssis.



Appareil pour teinture ombrée.
Fig. 1, élévation-coupe ; fig. 2, plan du bac-châssis.

Les solutions dégradées, les mordants ou solutions d'autres agents influençant l'absorption des colorants, sont introduits dans ce bac. Ces différentes solutions de colorants sont transmises par le cylindre de transport divisé, qui peut être picoté, rayé, etc., au cylindre inférieur B où les couleurs se marient, par exemple, vingt colorants différents sur 1 mètre d'étoffe de large. On obtient ainsi les nuances ombrées sur le tissu, en faisant passer ce dernier entre le cylindre B et le cylindre supérieur A du foulard. Au besoin on passe une seconde fois, pour mieux fixer les couleurs et pour obtenir une gradation de nuances plus complète.

Au lieu de transmettre les couleurs par le foulard, on peut, tout en maintenant la première disposition, remplacer le cylindre supérieur de pression par un cylindre à brosse tournant avec une grande rapidité et touchant une sorte de barrage, de sorte que les solutions de couleurs absorbées par le cylindre inférieur tombent sous forme de pluie fine

sur le tissu passant à une vitesse correspondante.

Par le réglage du transport des couleurs du bac divisé au cylindre inférieur, par la grande rotation du cylindre à brosse et par le passage du tissu, on obtient un article de teinture uniforme et de nuances ombrées sans reproche. Dans les deux cas décrits on peut aussi faire transporter les différentes couleurs directement en amenant sur le cylindre inférieur, au moyen de bandes de feutre, less olutions de couleurs contenues dans une série de récipients.

Une gradation de nuances s'obtient aussi en préparant, dans le bac-châssis d'un foulard, un bain de teinture ou de mordants gradés où passe l'étoffe à teindre, pour être ensuite pressée entre les rouleaux du foulard.

IMPRESSION. — **Machine à imprimer le tissu circulaire de bonneterie** [*Société de blanchiment et teinture de Saint-Julien, invention V. Berthonet et G. Berthet*] (B. F. 364806, 31 mars-28 août 1906).

Le tissu à imprimer qui affecte la forme d'un tube est enroulé sur un rouleau en bois analogue à ceux dont on se sert pour l'enroulage des tissus à imprimer; on place l'appareil élargisseur, préalablement réglé à la largeur voulue, dans l'intérieur du tube et le tout sur les deux rouleaux *a* et *b*.

Les deux extrémités *c*, *d* de l'appareil élargisseur arrivent à quelques millimètres du contact du rouleau gravé et du presseur de la machine à imprimer pour empêcher le tissu de se rétrécir. Ce dernier pénètre entre le rouleau gravé *e* et le presseur A et se trouve entraîné par la machine; il passe successivement entre les trois autres rouleaux gravés *f*, *g*, *h* et le presseur B.

Les roulettes *i*, *i* montrées figure 2, empêchent l'appareil élargisseur de se déplacer sur les deux rouleaux *a*, *b* du support, ceux-ci étant supportés par deux crochets *k* reposant sur une tringle *x* par l'intermédiaire de deux pièces *m*, *n*, dont l'une filetée permet d'amener le tout et par suite le tissu à la position qu'il doit occuper par rapport à la gravure.

Fig. 1

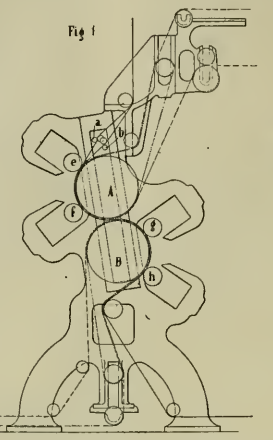


Fig. 2

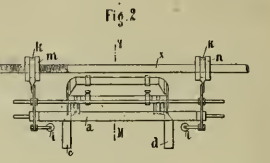


Fig. 3

Machine à imprimer le tissu en laine de bonneterie.
Fig. 1, profil; fig. 2, appareil élargisseur du tissu de bonneterie, vue de face; fig. 3, coupe.

Les rouleaux *e*, *f* impriment une face et ceux *g*, *h* impriment l'autre face. Le tissu ainsi imprimé est séché et subit toutes les autres opérations que subissent habituellement les tissus imprimés.

REVUE COMMERCIALE

DROITS DE DOUANE SUR LA SOIE ARTIFICIELLE AUX ÉTATS-UNIS

(*Zeits. angew. Chem.*, 1906, p. 1527.)

Les importateurs de soie artificielle aux États-Unis, et les industriels de ce pays qui façonnent cette matière première, ont tout intérêt à connaître les décisions qui doivent régler le tarif douanier correspondant. Naguère, les droits d'entrée sur la soie artificielle avaient été abaissés de 30 p. 100 à 5 p. 100, ce dernier taux correspondant à environ 8 cents trois quarts par livre, lorsque subitement les droits furent élevés à 2 doll. 10 par livre. C'était fermer la porte des États-Unis à la soie artificielle, qui est fournie par l'Allemagne, la France et aussi, depuis peu, par l'Italie et l'Espagne.

D'après toutes les prévisions, il est à espérer que le taux primitif de 30 p. 100 reviendra en vigueur. Une décision des États confédérés avait admis l'assimilation de la soie artificielle au coton, puisque ce dernier constitue la matière première de la marchandise. Mais l'Administration des Douanes avait la prétention d'élever le tarif, en se basant sur ce que chaque fil de soie artificielle est composé de 20 brins, et doit être frappé de droits 20 fois supérieurs. Le prix de la soie artificielle est actuellement d'environ 2 dollars et demi par livre.

COMMERCE DE L'INDIGO A BOMBAY EN 1905-1906.

Il résulte d'une communication du consul général d'Allemagne à Calcutta que la valeur de l'exportation de l'indigo de Bombay est tombée en 1905-06 à 350.000 roupies, c'est-à-dire au niveau le plus bas depuis 1900.

Cette exportation, qui est presque exclusivement dirigée vers la Perse, atteignait encore en 1904-05 une valeur de 650.000 roupies.

La qualité du produit de cette année aurait eu, en outre, beaucoup à souffrir, en sorte que les prix ont subi une baisse de 6 p. 100.

(*Nachrichten für Handel und Industrie*, de Berlin.)

Le Directeur-Gérant : Léon Lefèvre.

Tours. — Imp. E. Arrault et Cie.

TABLES GÉNÉRALES ALPHABÉTIQUES DE L'ANNÉE 1906

I. Table des matières. — II. Table des auteurs. — III. Table des couleurs. — IV. Table des brevets : A, par numéros ; B, par noms d'auteurs ; C, par ordre de matières.

I. — TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Acétone (Dosage quantitatif de l'), par M. *S. Auld*, 144.
Alcool éthylique pur (Préparation de l'), par M. *W. Winkler*, 114.
Aluminate (Voy. *Eau*).
Amidon (Les prix de l'), de 1860 à 1905, 27. — (Sur la rétrogradation et la composition des) naturels autres que la fécule, par M. *Eugène Roux*, 36. — (Quelques actions liquéfiantes et saccharifiantes sur l'empois d'), par M. *P. Petit*, 37.
Amines primaires (Procédé de préparation de nouveaux dérivés d') avec l'aldéhyde formique et les bisulfites et des dérivés de l'indigo, par M. *Robert Lepetit*, 75.
Aminonaphtacridines (Synthèse des), par MM. *F. Ullmann* et *E. Buhler*, 54.
Amino-p.-dichlorobenzène (Sur l'), par MM. *E. Nœlting* et *E. Kopp*, 77.
Aminophénols (Réduction par la phénylhydrazine des hydroxyazoïdes en), par MM. *G. Oddo* et *T. Puxeddu*, 76.
Analyse du coton teint. Recherche de la nature du colorant (analyse qualitative), par M. *Georges Capron*, 129, 206. — Des apprêts sur tissus, par M. *Sagel*, 365. — Dosage par le bleu méthylène, des composés aromatiques amino et oxysulfonés, par MM. *W. Vaubel* et *E. Bartelt*, 111.
Aniline (Voy. *Pigments*, *Noir*).
Anthragallolamine (Sur l'), par M. *F. Bœck*. 114.
Anthraquinone (Sur l'), par M. *H. Dienel*, 273. — (Préparation industrielle de l'), avec acide benzoylbenzoïque, par M. *G. Heller*, 272.
Antimoine (Les composés d') pour fixer le tannin, par M. *W.-S. Williams*, 273.
Apprêts (Dissolution des) et des épaississants, par M. *G. Tagliani*, 313. — A base de gomme tragasol, 338. (Voy. aussi *Analyse*.)
Aromatiques (Echanges de groupes), par MM. *R. Meyer* et *H. Pfotenhauer*, 235.
Aurine (Voy. *Salicylique*).
Azoïques (Voy. *Colorants*).
Azoxonium (Dérivés de l'), par M. *F. Kehmann*, 79.
Azur de méthylène (Voy. *Colorations vitales*).
Battiks (Impressions des), à Java, par M. *J. Allan*, 178.
Benzidine (Couleurs de) (Voy. *Trypanomiase*).
Bibliographie. — *La teinture de la laine et l'impression sur laine avec les colorants de la Manufacture lyonnaise de matières colorantes à Lyon*, 32. — *Die qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Korper*, 33. — *Die Bleicherei baumwollener gewebe*, par M. le Dr Friedrich-Carl Theis, 94. — *Les inventions industrielles à réaliser*, par M. Hugo Michel, traduit par M. L. Duvinage, 94. — *La grande industrie tinctoriale*, par M. Beltzer, 94. — *Le Chili de nos jours. Son commerce, sa production et ses ressources. Annuaire national*, par M. Adolfo Ortuzar, 128. — *Tabellarische Uebersicht über die künstlichen organischen Farbstoffe und ihre Anwendung in Farberei und Zeugdruckl*, par M. le Dr A. Lehne, 128. — *L'appareillage mécanique des industries chimiques*, par M. E. Campagne, 191. — *Accidents du travail*, par M. Amedée Mourat, 191. — *Fabrication de la fécule et de l'amidon*, par M. J. Fritsch, 191. — *Die Anilin farben ihre Fabrikation*, par M. le Dr K. Heumann, 191. — *Theorie und praxis der Garnfarberei mitcn. Azo-Entrnwickle*, par M. Franz Erban, 320. — *Encyclopédie universelle des industries tinctoriales et des industries annexes*, par M. J. Garçon, 320. — *Die Bleicherei baumwollener Gewebe*, par M. le Dr Friedrich-Carl Theis, 320.
Blanchiment (Les savons et les préparations grasses dans le), par M. *Franz Erban*, 84. — Du jonc d'Espagne, par M. *Jenckel*, 85. — (Chlore électrolytique pour le), par M. *S. Duckworth*, 86. — (Procédé de), par le peroxyde de sodium et autres peroxydes, 173. — Des fibres végétales, par M. *J. Wakefield*, 232. — Au peroxyde de sodium, 233. — (Procédé de) des pièces de laine, par M. *Thierry-Mieg et Cie*, 232. — Rapport sur ce travail, par MM. *Aug. Lau* et *F. Binder*, 232.
Bleu méthylène (Voy. *Analyse*, *colorations vitales*).
Bleus de pyrol (Sur les), par MM. *C. Liebermann* et *G. Haese*, 55.
Bordeaux de naphtylamine (Voy. *Grenat*).
Brome (Industrie du) aux États-Unis, 52.
Brun d'oxydation (Sur un nouveau), dérivé de la paraphénylènediamine et son emploi pour l'article enlevage, par M. *Henri Schmid*, 147.
Bruns sur libre (Nuances) par oxydation de bases organiques, par M. *E. Grandmougin*, 240.
Campêche (Solidité des différents noirs au), 87. — (Voy. aussi, *Isohématéine*).
Cellulose (Sur les acétates de), par M. *C. Haeussermann*, 18. — (Sur la), par MM. *Riesenfeld* et *Taurcke*, 74.
Cérium (Voy. *Nitrate*).
Cétones aromatiques (Transformation des) en imines correspondantes, par M. *M. Prudhomme*, 225.
Charge des soies (La question de la), par M. *S. Tschierschky*, 16. — (Procédé pour la), par M. *F. During*, 25. — (Procédé pour faciliter la décomposition du chlorure stannique dans le mordançage et la), par M. *K. Carstanjen*, 198. — Soie chargée à l'étain, résistant à la lumière, par M. *O. Meister*, 313. — Rapport sur ce travail, par M. *Eugène Grandmougin*, 314. — (Note sur le dosage de la), par M. *J. Persoz*, 321.
Chlorage (Voy. *Laine*).
Chlore (Voy. *Blanchiment*).
Chlorhydique (Carbonisage avec l'acide) gazeux, 28.
Chromotropes (Teinture et développement des) avec l'acide formique, par M. *S. Kapff*, 56.
Cochenille (Emploi simultané de la) et des couleurs d'aniline, 177.
Cocons (Voy. *Soie*).
Coir (Teinture des fils de), 147.
Colorants pyridiques, dérivés du furfurol, par M. *W. Kœnig*, 114.
Colorants (Sur quelques nouveaux), par M. *Léon Lefèvre*, 35. — Condensation du tétraméthyldiaminodiphénylméthaool avec les acides *p.*-sulfoniques du phénol et de ses éthers, 35. — Action de l'acide formique sur les phénols et leurs dérivés, 35.
Colorants azoïques (Méthode générale pour déterminer la constitution des), par M. *O. Schmidt*, 20. — (Dérivés de la AR-tétrahydro-α naphtylamine, par MM. *G.-T. Morgan* et *Fr. Richard*, 21. — (Constitution des dérivés), par M. *H. Teichner*, 91. — (Fixation de plus d'une molécule

de diazoïque ou de tétrazoïque dans la formation des), par MM. *W. Vaubel* et *O. Schener*, 78. — (Sur les matières) se fixant au moyen des colorants métalliques, par M. *E. Noelling*, 161. — (La formation des) sur la fibre et le rôle des corps gras pendant cette formation, par M. *Ed.-Justin Mueller*, 202. — Colorants azoïques au soufre, par M. *H. Muller*, 37. — Teinture des fils en), par M. *F. Erban*, 308. — Sur les causes de l'affaiblissement du coton teint en) et sur les moyens de le prévenir, par M. *J.-T. Pilling*, 145. — (Sur les), par M. *A. Kertesz*, 146. — (Applications diverses et enlevages sur azoïques ou autres, par MM. *J. Heilmann et Cie Marlin Battegay*, 197. — Rapport sur ce travail, par M. *Camille Favre*, 198. — Procédé pour nuancer les), par M. *Geigy*, 210. — (Sur les), par M. *Friedlonder*, 116. — (Sur les), par M. *Fichter*, 307. — Voy. aussi *Rouge de nitrosamine*, *Coton*, *Grenat α-nophtylamine*).

Colorations vitales (Travaux récents sur les), bleu de méthylène et azur de méthylène, par M. *M. Nicolle*, 49.

Congrès (Le XIe) international de chimie appliquée de Rome, 63, 128. — international de Turin, 18.

Conseillers du commerce extérieur (Nomination de) de la France, p. 160.

Correspondance, 32.

Coton (Longueur et diamètre des fibres de de diverses qualités; emplois et propriétés, 73. — (Humidité du), par M. *J. Lester*, 74. — (Causes de l'affaiblissement du) teint en noir au soufre, par M. *A. Green*, 237. — Noir au soufre, impression. (Voy. *Analyse*).

Cotons Softeners (Composition et propriétés des), par M. *F. Burnham*, 270.

Couleurs (Le commerce des matières tinctoriales), tanins, etc., pour la Roumanie en 1904, 127. — (Importation et exportation de la Hongrie en 1904, en produits chimiques et), 159. — Commerce de la Belgique en produits chimiques et), en 1904, p. 160. — (Importation et exportation en teintures et de la province d'Alicante, (Espagne) en 1904, 188. — (Décadence de l'industrie des) en Angleterre, par M. *Ivan Levinstein*, 249. — (Voir aussi *Colorants*).

Diaminoanthraquinones, par MM. *E. Noelling* et *W. Worlmann*, 235.

Diazoïques (Voy. *Paranitraniline*).

Diazophénol (Sur le) et la constitution des dérivés aromatiques azo et diazo, par M. *R. Vidal*, 19.

Digallique (*Voy. Gallique*).

Dinitrodiphenylamine (Nouvelle), par MM. *F. Kehrmann* et *R. Kaiser*, 235.

Dioxyquinones dialkylées (Synthèses de), par M. *Fr. Fichter* et *A. Willmann*, 22.

Diphenylamine (Action de l'acide sulfurique sur la), par M. *V. Kadiera*, 146.

Eau (Purification de l') par les aluminates, par M. *Peniakoff*, 92.

Effets à deux couleurs sur tissus de laine, par M. *W. Bonn*, 122. — Sur laine, par sorimpression d'acide sulfurique, par M. *Grandmougin*, 310.

Effilosage (Voy. *Soie*).

Empois (Voy. *Amidon*).

Encre à copier, 91.

Enlevages et demi-enlevages sur laine au sulfite de potassium, par MM. *J. Heilmann et Cie* et *Marlin Battegay*, 242. — Rapport sur ce travail, par M. *Oscar Michel*, 242. (Voy. *Grenat*, *Paranitraniline*, *couleurs ou soufre*).

Entannin (L'), par M. *H. Thoms*, 305.

Eosine (Autoxidation de l'), par M. *A. Heffler*, 80.

Etoffes anciennes, 271.

Expositions — universelle et internationale de Liège en 1905 : Rapport. Liste des récompenses décernées aux exposants français, 30. — Des industries textiles à Tourcoing, 32.

Fluorescence (Voy. *Matières colorantes*).

Formaldehyde (Sur une réaction très sensible de la) et des composés oxygénés de l'azote, par M. *E. Voisenel*, 38.

Furfurol (Voy. *Colorants*).

Fukugi (Le colorant du Japon, par M. *E. Ito*, 115.

Gallacétophénone (Produits de condensation de la), par MM. *H. Rupe* et *L. Veil*, 172.

Gallique (Recherches sur les sels de baryum et de calcium des acides), protocatéchique et digallique, par MM. *R. Procter* et *H.-G. Bennett*, 231.

Gants (Nettoyage et teinture des), 233.

Grenat α-naphtylamine (Enlevage du) par l'hydrosulfite de soude formaldéhyde en présence du fer, par MM. *Luc. Baumann* et *G. Thesmar*, 69. — (Enlevage sur) α-naphtylamine au moyen d'hydrosulfite de soude-formaldéhyde en milieu neutre, par M. *Lucien Baumann*, *G. Thesmar* et *A. Hug*, 105. — Rapport sur ce travail, par M. *Henri Schmidt*, 106. — (A propos des enlevages sur α-naphtylamine, par MM. *Lucien Baumann* et *Georges Thesmar*, 137. — (A propos de l'enlevage au fer sur) d'α-naphtylamine, par M. *R. Kœchlin*, 166. — (Couleurs au soufre, enlevages sur) d'α-naphtylamine, par *E. Ivanowski*, 180. — Enlevages blancs et colorés sur bordeaux à l'α-naphtylamine, par M. *Paul Wilhelm*, 193. — Enlevages colorés sur tissu teint en bordeaux d'α-naphtylamine avec l'hydrosulfite sec, par M. *Paul Wilhelm*, 195. — Enlevages colorés sur bordeaux α-naphtylamine avec l'hydrosulfite sec de la B. A. S. F., par M. *Paul Wilhelm*, 195. — Enlevages sur bordeaux α-naphtylamine avec l'hydrosulfite N. F. par M. *Paul Wilhelm*, 196, 362. — Enlevages blancs et colorés sur bordeaux d'α-naphtylamine avec l'hydrosulfite-formaldéhyde, par M. *Paul Wilhelm*, 196. — Rapport sur ces travaux, par MM. *F. Binder* et *C. Eckert*, 197. — (Enlevages blancs et multicolores sur) α-naphtylamine, par M. *Luc. Baumann*, *G. Thesmar* et *A. Hug*, 329. — (Enlevage du) α-naphtylamine par le sulfoxylate-formaldéhyde, par MM. *A. Scheunerl* et *J. Frossard*, 330. — Rapport sur ces travaux, par M. *Schmid*, 330.

Halogènes (Détermination des) dans les composés organiques, par MM. *W. Vaubel* et *O. Schener*, 231.

Houille (Production et consommation de la) dans les principaux pays du monde, 74.

Huile de coton (Commerce de Marseille en) et en tourteaux, 233.

Hydrosulfites (Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux dans les) et dans leurs combinaisons avec la formaldéhyde, par MM. *A. Seyewetz* et *Bloch*, 101. — (Voy. aussi *Enlevages*, *Rongeants*).

Hydroxybenzoïques (Produits d'oxydation des acides), par M. *A.-G. Perkin*, 234.

Hyraldite (Voy. *Noir d'aniline*).

Impression (Les matières colorantes basiques dans l') des tissus de coton, par M. *A. Sansone*, 5. — Sur un fond rouge diazo, réservant une sorimpression noire, par MM. *L. Bloch* et *E. Zeidler*, 338. — Sur laine avec addition de phénol, par M. *Ed.-Justin Mueller*, 310 — Rapport sur ce travail, par M. *Henri Grosheintz*, 310. (Voy. aussi, *Butticks*, *Noir diphényle*, *Peluche*).

Indanthrene (Les colorants pour cuves de la série de l'), par MM. *Reginald* et *Browne*, 80.

Indicateur (Nouvel), par M. *J. Royle-Wood*, 79.

Indigo. Sur le rougeage du bleu cuvé à l'oxalate de chaux, par M. *Ch. Sunder*, 3. — (Transformation des) acides dibromo et dichloromaléiques, par MM. *A. Salmony* et *H. Simonis*, 20. — Bengale (Sur l'), 22. — (Sur l'), 53. — (Préparation du 4-dinitro-), par M. *J. Schwartz*, 234. — A partir de la quinoléine, par MM. *H. Decker* et *C. Kopp*, 116. — (L'Importation de l') par Amsterdam, 329. — A Suez, 127. — Commerce à Bombay en 1905, 384. — Etat actuel de la culture dans l'Inde, 353. — Dosage volumétrique de l'), des couleurs basiques, et des éosines, par M. *Edm. Knecht*, 51. Voy. aussi *Rouge de nitro-samine*).

Industrie chimique (L') de la Suisse en 1904, 250.

Institut de chimie (Création d'un) à Paris, 160.

Isohemateine (Notice sur l'), matière colorante brune, dérivant du bois de campêche, et d'un usage récent en impression, par M. *L. d'Andiran*, 90.

Jubilé international, de M. *W.-H. Perkin*, 192, 288.

Jute (Méthode générale de teinture du), de la fibre de noix de coco, de la paille et du bois, 177.

Laine (Le chlorage de la), par MM. *Léon Vignon* et *J. Mallard*, 226. — (Composition et propriété de la), par

M. *J.-H. Fiebiger*, 72. —**Laine** (Voy. *Effets, Impression*).

Laques de chrome (Fabrication des), 79. — De rouge de paranitraniline pour l'impression du coton, par MM. *P. Wicklotoroff* et *W. Philippoff*, 241.

Matières colorantes (Importation des) du marché d'Outoune (Siam) en 1901, 188. — (Les) en 1905, par M. *C. Schwalbe*, 219. — (Préparation de) nouvelles se fixant au moyen de mordants métalliques, par MM. *Poirier* et *Ehrmann*, 275. — Rapport sur ce travail, par M. *Ch. Vaucher*, 275. — (Nouvelle) bleue sulfonée, par MM. *Poirier* et *Rosenstiehl*, 275. — (Sur la fluorescence des), par M. *J. Formanek*, 276. — interdites en Hongrie pour les substances alimentaires, 307. — (Emploi des) pour l'étude des terrains, par M. *B. Sjallema*, 308. — (*Revue des*) pendant le premier trimestre de 1906, par M. *Schwalbe*, 375. (Voy. aussi *Colorants, Couleurs, produits chimiques*).

Matières tannantes (Sur quelques), par MM. *E. Strauss* et *B. Gschwendner*, 306.

Mi-soie (Voy. *Teinture*)

Monoéthylaniline pure (Préparation de la), par MM. *G. Blume* et *H. Kloeffler*, 91.

Mordant B, par M. *Ramollo-Buratti*, 256.

Naphtazines (Nouvelle synthèse de) avec les corps *o*-aminoazoïques, par *F. Ullmann* et *J.-S. Ankersmit*, 23.

Nitrique (Acide) et nitrates au moyen de l'azote de l'air, 112.

Nitrites (Dosage des) au moyen des sels de cérium, par M. *G. Barbieri*, 52.

Noir (Voy. *Campêche*).

Noir au soufre (Voy. *Colorants soufrés*).

Noir d'aniline (Réserves sous) avec hydralite W et résorcine, par MM. *L. Caberti, P. Roggieri* et *C. Barzaghi*, 161. — (Sur la constitution du), par M. *R. Vidal*, 19. — (Sur le), par MM. *E. Bœttiger* et *G. Petzold*, 25. — (Réserves sous), avec sulfure de sodium formaldéhyde, par M. *E. Trepka*, 257. — (Rapport sur les plis cachetés de M. Paul Wengraf, nos 1445 et 1519, par M. *Léon Bloch*, 310.

Noir diphényle (Du). Note sur un procédé d'impression sur mordant de β-naphtolate de sodium, par M. *Marius Richard*, 179. — Rapport sur ce travail, *Th. Stricker*, 180.

Outremer (Sur l'), au bore, par *J. Hoffmann*, 306.

Oxazones (Sur les), par MM. *R. Gnehm* et *L. Bauer*, 19.

Oxyacridines (Sur les), par MM. *F. Ullmann* et *R. Fitzenkam*, 236.

Oxyanthraquinones (Sur les produits de réduction des), par M. *M. Prud'homme*, 1.

Oxyazoïques (Voy. *Colorants azoïques*).

Oxygène (Transformation de l') en ozone à haute température, et oxydation de l'azote, par MM. *F. Fischer* et *F. Brœmer*, 272.

Paranitraniline (Sur la stabilité du diazoïque de la), par M. *C. Schwalbe*, 23. — (Méthode simple pour reconnaître le rouge de), par M. *Edm. Knecht*, 52. — (Enlevages colorés sur rouge de) remonté, 122. — (Rouge de) à nuance bleuâtre, par MM. *C. Schwalbe* et *W. Hiemenz*, 175. — (Sur le rouge de), par M. *H. Pomeranz*, 309. (Voy. aussi *Laques*.)

Peaux (Préparation et teinture des) pour tapis, par M. *J.-Of. Lamb*, 88.

Perlage (Voy. *Soie*).

Permanganate de magnesium (Le) comme oxydant, par MM. *A. Michael* et *W. Garner*, 271.

Peroxyde de sodium (Voy. *Blanchiment*).

Phénosafranines (Sur les) symétrique et dissymétrique, par MM. *Ph. Barbier* et *P. Sisley*, 9.

Pigments (Sur les) noirs dérivés de l'aniline et ses homologues, par M. *E. Kirpitschnikoff*, 115.

Pluche de mohair (Apprêt, teinture et impression de la), *Jenckel*, 26. — (Le commerce et l'industrie de la) à Francfort, 96.

Produits chimiques (Le commerce des) en Allemagne (Exportation et importation en 1905), par M. *S. Goldschmidt*, 113. — Commerce de Vigo (Espagne) en 1901, 224. — (Commerce en) et matières colorantes de la Roumélie orientale en 1904, 187. — (Commerce d'importation en), tannin et colorants du Port de Bourgas (Bulgarie) en 1904, 224. — (Importation en) et couleurs du port de Salonique en 1904, 224. — (Voy. aussi *Couleurs, Teintures, Matières colorantes*).

Protocatechique (Voy. *Gallique*), 72.

Quebracho (Le commerce du), au Paraguay, en 1901, 256.

Quinoleine (Nouveaux colorants dérivés de la), par MM. *E. Besthorn* et *J. Ibile*, 231. — Rapport sur le pli cacheté de M. F. Pollack, no 1557, par M. *Henri Schmid*, 312.

Réserves (Voy. *Noir d'aniline, Rouge thio-indigo*).

Rhodamines (Sur les), par MM. *E. Nœlting* et *K. Dziewonski*, 77.

Rougeants blanc et multicolores à l'hydrosulfite de soude (Note sur les), par MM. *L. Baumann* et *J. Frossard*, 103. — (Les composés du brome comme), *F. Erban*, 236. (Voy. aussi *Indigo*).

Rosocyanine (Sur la), par MM. *C.-L. Jackson* et *L. Clarke*, 114.

Rouge de nitrosamine (Note sur un) développé par vaporisage et à imprimé simultanément avec les couleurs au soufre et l'indigo, par M. *Camille Favre*, 241.

Rouge de paranitraniline (Voy. *Paranitraniline*).

Rouge de thio-indigo (Sur le), par MM. *R. Wirther* et *Kalle*, échant., 97, 98, 99, 100, p. 213. — (Réserve sous), par MM. *L. Caberti, P. Roggieri* et *C. Barzaghi*, 354.

Rosaniline (Constitution des sels de), par M. *Horacio Domianovich*, 20.

Salicylique (Préparation de l'acide) avec l'orthocrésol et de l'aurine avec le paracrésol, par M. *C. Rudolph*, 234.

Savons (Analyse des), par M. *W. Fabrion*, 171. (Voy. *Blanchiment*).

Sechage (Note sur le) des pièces imprimées au rouleau, par M. *Eugène Bœhringer*, 242. — Nouvelle machine à sécher, 116.

Soie (Formation de taches rougeâtres sur la), par M. *O. Meister*, 23. — (Les sulfocyanates pour la conservation des), par M. *O. Meister*, 74. — (Photographie sur), par *Frank-J. Farrell*, 117. (Voy. aussi *Charge*). — Écrues (Sur les caractères chimiques et mercéologiques des), par M. *G. Gianoli*, 199. — Pour teinture (Limites du titre des), par M. *Ludwig Braun*, 238. — (Récolte des cocons de) en France, en 1905, 250. — Sur le perlage ou effilosage des soies teintes, 354.

Soie artificielle (Progrès réalisés en 1905 pour la préparation et le traitement de la) et de la soie naturelle en 1905, par M. *W. Massol*, 263. — (Sur la caractérisation qualitative et quantitative des), par MM. *M. Saget* et *C. Savern*, 268. — Droits de douane sur la soie, aux États-Unis, 384.

Tannage (Dosage de l'ammoniaque dans les eaux de chaux du), par MM. *H. Proctor* et *D. M. Candlish*, 231.

Tannin (Constitution du), par M. *M. Nierenstein*, 147. (Voy. aussi, *Couleurs, Matières tannantes*).

Tarifs (Proposition de), soumis à l'homologation du ministre des Travaux publics, 32, 127, 160, 190, 224, 256.

Teinture (Sur les fibres animales), par MM. *P. Gelmo* et *W. Suida*, 55. — (La) sur appareil, ses avantages, ses inconvénients et ses applications, par M. *F. Grœbling*, 33. — (A propos de la). Réponse à M. Grœbling, par M. *T. Steiner*, 217. — (La) sur appareil, par M. *Edouard Steiner*, 68. — (La) sur appareil, par M. *F. Grœbling*, 139. — (Mie-soie de la), en colorants disazoïques, 176. — (Procédé des fibres végétales de), liés, tissus, etc., par M. *Meister*, 239. — (Note sur la des tissus pour fournitures militaires et les épreuves auxquelles ils sont soumis, par M. *O. Picquet*, 97. — (L'industrie des produits chimiques et de la) dans la région du port d'Osaka (Japon), p. 95. — A la benzine, par M. *Ad. Menger*, 121. — Des vêtements usagés, par M. *E. Robertson*, 119. — Par les indigènes de l'Afrique, 118. — (Éclaircir et démonter les), par M. *W. Zaenker*, 331. — (Voy. aussi *Colorants azoïques, Coir, Peaux, Jute, Peluche, Chromotropes*).

Tetrachlorure de carbone (Emploi du) au laboratoire, par M. *E. Grœfe*, 305. — Le) et le benzene, par M. *J. Hirsch*, 273. — (Le) dissolvant des corps gras, par MM. *Stern* et *O. Brucke*, 273.

Thiazines (Sur les), par M. *R. Gnehm* et *F. Kaufler*, 275.

Thioindigo (Voy. *Rouge*).
Tissus et fils teints (Importation en) ou imprimés, au Harrar (Ethiopie) en 1904, 188. — (Importation des) ou imprimés du marché d'Oubone (Siam) en 1904, 190. — Importation dans la République Argentine en 1904, 256.
Titane (Les sels de) en teinture, par M. *F. Erban*, 237.
Tragasol (Voy. *Apprêts*).
Triphenylmethane (Action de l'acide sulfureux sur les colorants du), par MM. *K. Durrschnabel* et *H. Weil*, 77.
Trioxynaphtalène (1. 3. 6) (Sur le), par MM. *R. Meyer* et *T. Hartmann*, 235.
Trypanosomiases (Traitement des) par les couleurs de benzidine, par MM. *M. Nicolle* et *F. Mesnil*, 289.
Vaporisage (Appareil pour le) « à la continue » à haute température et en volume réduit, 12. — A haute température, à la continue, par M. *Léon Lefèvre*, 65. — Appareil à, combiné avec tambour à sécher, à l'usage des fabriques d'impression, manufactures de matières colorantes et écoles techniques, par M. *Henri Schmid*, 258.
Vert (Sur le) de téréphtalaldéhyde, par M. *P. Claussner*, 55.
Vert méthylène (Sur le), par MM. *K. Gnehm* et *E. Walder*, 276.
Violet moderne (Nouveau genre de fixation) et bleu 1900 par M. *Camille Favre*, 311. — Rapport sur ce travail, par M. *Oscar Alliston*, 312.

II. — TABLE DES NOMS D'AUTEURS PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE

Abt. Noirs solides sur laine pour draperie. 302.
Allan (J.). Impression des battieks à Java. 178.
Alliston (Oscar). Rapport sur le travail de M. Camille Fabre, 312.
Andiran (L. d'). Notice sur l'isohématéine, matière colorante brune dérivant du bois de campêche et d'un usage récent en impression, 90.
Ankersmit (J.-S.). (Voy. Ullmann.)
Auld (S.). Dosage quantitatif de l'acétone, 144.
Barbier (Ph.) et **Sisley** (P.). Sur les phénosafranines symétrique et dissymétrique, 9.
Barbieri (G.). Dosage des nitrites au moyen des sels du cérium, 52.
Bartelt (E.). (Voy. Vaubel.)
Barzaghi (C.). (Voy. Caberti.)
Battegay-Martin (Voy. Heilmann.)
Bauer (L.). (Voy Gnehm.)
Baumann (Luc. et **Thesmar** (G.). Enlevage du grenat α-naphtylamine par l'hydrosulfite de soude formaldéhyde en présence du fer, 69. — Rapport sur ce travail, par M. Camille Favre, 70. — A propos des enlevages sur grenat α-naphtylamine, 137.
— et **Frossard** (Joseph). Note sur les rougeants blancs et multicolores à l'hydrosulfite de soude, 103.
— et **Thesmar** (G.) et **Hug** (A.). Enlevage sur grenat α-naphtylamine au moyen d'hydrosulfite de soude-formaldéhyde en milieu neutre, 105. — Enlevages blancs et multicolores sur grenat α-naphtylamine, 329.
Beltzer. (Voy. Bibliographie.
Bennett (H.-G.). (Voy. Procter.)
Besthorn (E.) et **Ibile** (J.). Nouveaux colorants dérivés de la quinoléine, 234.
Binder (F.). (Voy. Lau.)
— et **Eckert** (C.). Rapport sur les travaux de M. Wilhelm, 197.
Bloch (Léon). Rapport sur les plis cachetés de M. Paul Wengraf, n°s 1445 et 1519, 310. (Voy. Seyewetz.)
— et **Zeidler** (E.). Sur un fond rouge diazo, réservant une surimpression noire, 338.
Blume (G. et **Koeffer** (H.). Préparation de la monoéthylaniline pure, 91.
Bœck (F.). Sur l'anthragallolamine, 114.
Bœhringer (Eugène). Note sur le séchage des pièces imprimées au rouleau, 242.
Boettiger (E.) et **Petrold** (G.). Noir d'aniline, 25.
Bonn (W.). Effets à deux couleurs sur tissus de laine, 122.
Braemer (F.). (Voy. Fischer.
Braun-Ludwig. Limites du titre des soies pour teinture, 238.
Brown (Reginald-B.). Les colorants pour cuves de la série de l'indanthrène, 80.
Brucke (O.). (Voy. Stern.)
Buhler (E.). (Voy. Ullmann.
Buratti-Ramollo. Le mordant B, 259.
Burnham (F.). Composition et propriétés des cotons Softeners, 270.
Caberti (L.), **Roggieri** et **Barzaghi**. Réserves sous noir d'aniline avec hydralite W et résorcine, 164. — Réserve sous rouge Thio-indigo, 354.
Campagne (E.). (Voy. Bibliographie.)
Candlish (D.-Mc.). (Voy. Procter.)
Capron (Georges). Analyse du coton teint. 129.
— Analyse du coton teint. Recherche de la nature du colorant, 206.
Carstanjen (K.). Décomposition du chlorure stannique (Procédé pour faciliter la) dans le mordançage et la charge des soies, 198.
Clarke (L.). (Voy. Jackson.)
Claussner (P.). Sur le vert de téréphtalaldéhyde, 55.
Decker (H.) et **Hopp** (C.). Indigo à partir de la quinoléine, 116.
Dienel (H.). Sur la 1. 4. Anthraquinone, 273.
Domianovich (Horacio). Constitution des sels de rosaniline, 20.
Duckworth (S.). Le chlore électrolytique pour le blanchiment, 86.
During (F.). Procédé pour la charge des soies, 25.
Durrschnabel (K.) et **Weil**. Action de l'acide sulfureux sur les colorants du triphénylméthane, 77.
Dziewonski (K.). (Voy. E. Noelting.
Eckert (C.). (Voy. F. Binder), 197.
Ehrmann. (Voy. Poirrier.
Erban (Franz.). Les savons et les préparations grasses dans le blanchiment, 84. — Les composés du brome comme rougeants, 236. — Les sels de titane en teinture, 237. — Teinture des filés en colorants azoïques, 308. — (Voy. aussi Bibliographie.)
Fabrion (W.). Analyse des savons, 171.
Farrell (Franck-J.). Photographie sur soie, 117.
Favre (Camille). Nouveau genre de fixation de violet moderne et bleu 1900, 311. — Rapport sur le travail de MM. Heilman et Battegay, 198. — Rapport sur le travail de MM. Baumann et Thesmar. — Note sur un rouge de nitrosamine développé par vaporisage et à imprimer simultanément avec les couleurs au soufre et l'indigo, 241.
Fichter. Sur les colorants soufrés, 307.
— et **Willmann**. Dioxyquinones dialkylées (Synthèse de) 22.
Fiebiger (J.-H.). Composition et propriétés de la laine chlorée. 72.
Fischer (F.) et **Braemer** (F.). Transformation de l'oxygène en ozone à haute température et oxydation de l'azote, 272.
Fitzenkam (R.). (Voy. Ullmann.)
Formanek (J.). Sur la fluorescence des matières colorantes, 276.
Friedlander. Sur les colorants sulfurés, 116.
Fritsch (J.). (Voy. Bibliographie.)
Frossard (J.). (Voy. Scheunert. — (Voy. Baumann.)
Garçon (Jules). (Voy. Bibliographie.)
Garnier (W.). (Voy. Michael.)
Gelmo (P.) et **Suida** (W.). Teinture sur les fibres animales, 55.
Gianoli (G.). Sur les caractères chimiques et mercéologiques des soies écrues, 199.
Gnehm (R.) et **Bauer**. Sur les oxazones, 19.
— et **Kaufler** (F.). Sur les thiazines, 276.

Gnehm et **Walder** (E.). Sur le vert méthylène, 276.
Goldschmidt (S.). Le commerce des produits chimiques en Allemagne (Importation et exportation en 1905), 113.
Graebling (F.). La teinture sur appareil, ses avantages, ses inconvénients et ses applications, 33. — La teinture sur appareil, 139.
Graefe (E.). Emploi du tétrachlorure de carbone au laboratoire, 305.
Grandmougin (E.). Nuances brunes sur libre, par oxydation des bases organiques, 240. — Effets à deux couleurs sur laine, par surimpression d'acide sulfurique, 310. — Rapport sur le travail de M. O. Meister, 314.
Green (A.). Causes de l'affaiblissement du coton teint en noirs au soufre 237.
Grosheintz (Henri). Rapport sur le travail de M. Justin-Mueller, 311.
Gschwendner (B.). (Voy. Strauss.)
Haese (G.). (Voy. Liebermann.)
Haeussermann. Sur les acétates de cellulose, 18.
Hantsch (A.). Constitution et couleur des nitrophénols, 379.
Hartmann (E.). (Voy. Meyer.)
Heilmann (J. et Cie) et **Martin-Battegay**. Couleurs au soufre. Applications diverses et enlevages sur azoïques ou autres, 197. — Enlevages et demi-enlevages sur laine au sulfite de potassium, 242.
Heller (G.). Préparation industrielle de l'anthraquinone avec acide benzoylbenzoïque, 272.
Heumann (Dr K.). (Voy. Bibliographie.)
Hiemenz (W.). (Voy. Schwalbe.)
Hirsch (J.). Le tétrachlorure de carbone et le benzène, 273.
Hoffmann (J.). Sur l'outremer au bore, 306.
Heffter (A.). Autoxydation de l'éosine, 80.
Hug (A.). (Voy. Baumann.)
Hugo (Michel). (Voy. Bibliographie.)
Ibile (J.). (Voy. Besthorn.)
Iranowski (E.). Couleurs au soufre, enlevages sur grenat d'α-naphtylamine, 180.
Ito (E.). Le Fukugi, colorant du Japon, 115.
Jackson (C.-L.) et **Clarke** (L.). Sur la rosocyanine, 114.
Jenckel. Blanchiment du jonc d'Espagne, 85. — Apprêt, teinture et impression de la pluche de mohair, 26.
Kadiera (V.). Action de l'acide sulfurique sur la diphénylamine, 146.
Kaiser (R.). (Voy. Kehrmann), 235.
Kapff (S.). Teinture et développement des chromotropes avec l'acide formique, 56.
Kaufler (F.). (Voy. Gnehm.)
Kehrmann (F.). Dérivés de l'azoxonium, 79.
— et **Kaiser** (R.). Nouvelle dinitrodiphénylamine, 235.
Kertesz (A.). Sur les colorants sulfurés, 146.
Kirpitschnikoff (S.). Sur les pigments noirs dérivés de l'aniline et de ses homologues, 115.
Knecht (Edm.). Dosage volumétrique de l'indigo, de couleurs basiques et des éosines, 51. — Méthode simple pour reconnaître le rouge de paranitraniline, 52. — Sur le rouge de thioindigo 214.
Kœchlin (René). A propos de l'enlevage au fer sur grenat d'α-naphtylamine, 166.
Koeffler (H.). (Voy. Blume.)
Kœnig (W.). Colorants pyridiques dérivés du furfurol, 114.
Kopp (C.). (Voy. H. Decter). — (Voy. E. Noelting.)
Lamb (J.-Of.). Préparation et teinture des peaux pour tapis, 88.
Lau (Aug.) et **Binder** (F.). Rapport sur le travail de MM. Thierry-Mieg et Cie, 232.
Lefèvre (Léon). Sur quelques colorants nouveaux. — Condensation du tétra-méthyldiaminodiphénylméthanol avec les acides *p.*-sulfoniques du phénol et de ses éthers, 35. — Action de l'acide formique sur les phénols et leurs dérivés, 35. — Le vaporisage à haute température, à la continue, 65.
Lehne, (A.) p. 128 (Voy. Bibliographie.)
Lepetit (Robert). Procédé de préparation de nouveaux dérivés d'amines primaires avec l'aldéhyde formique et les bisulfites, et de dérivés de l'indigo, 75.
Lester (J.). Humidité du coton, 74.
Levinstein (Ivan). Décadence de l'industrie des couleurs d'aniline en Angleterre, 249.
Liebermann (C.) et **Haese** (G.). Sur les bleus de pyrrol, 55.
Massot (W.). Progrès réalisés en 1905 pour la préparation et le traitement de la soie artificielle et de la soie naturelle en 1905, 263.
Meister (O.). Formation de taches rougeâtres sur la soie chargée, 23. — Les sulfocyanates pour la conservation des soies chargées, 74. — Soie chargée à l'étain résistant à la lumière, 313.
Menger (Ad.). Teinture à la benzine, 121.
Mesnil (F.) (Voy. Nicolle).
Meyer (R.) et **Hartmann** (E.). Sur le 1. 3. 6 trioxynaphtalène, 235.
— et **Pfotenhauer** (H.). Echanges de groupes aromatiques, 235.
Michael (A.) et **Garner** (W.). Le permanganate de magnésium comme oxydant, 271.
Michel (Oscar). Rapport sur le travail de J. Heilmann et Martin-Battegay, 242.
Mollard (J.) (Voy. Vignon.)
Morgan (G.-T.) et **Richards**. Colorants azoïques dérivés de la A. R. tétrahydro-α-naphtylamine, 21.
Moural (A.) (Voy. Bibliographie.)
Mueller-Justin (Ed.). La formation des colorants azoïques sur la libre et le rôle des corps gras pendant cette formation, 202. — Impression sur laine, avec addition de phénol, 310.
Muller (H.). Colorants azoïques au soufre, 379.
Nicolle (M.). Travaux récents sur les colorations vitales, 49.
— et **Mesnil** (F.). Traitement des trypanosomiases par les couleurs de benzidine, 289.
Nierenstein (M.). Constitution du tannin, 147.
Noelting (E.). Sur les matières colorantes azoïques se fixant au moyen des colorants métalliques, 161.
— et **Wortmann** (W.). Diaminoanthraquinones, 235.
— et **Dziewonski**. Sur les rhodamines, 77.
Kopp (E.). Sur l'animo-*p.*-dichlorobenzène, 77.
Oddo (G.) et **Puxeddu** (E.). Réduction, par la phénylhydrazine, des hydroxyazoïdes en aminophénols, 76.
Ortuzar (Adolfo), p. 128 (Voy. Bibliographie.)
Perkin (A.-G.). Produits d'oxydation des acides hydroxybenzoïques, 234.
Persoz (J.). Note sur le dosage de la charge des soies, 321.
Pesisakoff. Purification de l'eau par les aluminates, 92.
Petit (P.). Quelques actions liquéfiantes et saccharifiantes sur l'emploi d'amidon, 37.
Petzold (G.) (Voy. Boettiger.)
Pfotenhauer (H.) (Voy. Meyer.)
Philippoff (W.) (Voy. Wicktoroff.)
Piequet (O.). Note sur la teinture des tissus pour fournitures militaires et les épreuves auxquelles ils sont soumis, 97.
Pilling (J.-E.). Sur les causes de l'affaiblissement du coton teint en noirs au soufre et sur les moyens de le prévenir, 145.
Poirier et **Ehrmann**. Préparation de nouvelles matières colorantes se fixant au moyen de mordants métalliques, 275.
— et **Rosenstiehl**. Nouvelle matière colorante bleue sulfonée, 275.
Pomeranz (H.). Sur le rouge de paranitraniline, 309.
Procter (H.-R.) et **Bennet** (H.-G.). Recherches sur les sels de baryum et de calcium des acides gallique, protocatéchique et digallique, 231.
— et **Candlish** (D.-M.-C.). Dosage de l'ammoniaque dans les eaux de chaux de *lannage*, 231.
Prud'homme (Maurice). Sur les produits de réduction des oxyanthraquinones, 1. — Transformation des cétones aromatiques en imines correspondantes, 225.
Puxeddu (E.) (Voy. G. Oddo.)
Richard (M.). Note sur un procédé d'impression du noir diphényle sur mordant d'α-naphtolate de sodium, 179.
Richards (F.-E.) (Voy. Morgan.)
Riesenfeld et **Taurcke**. Sur la cellulose, 74.
Robertson (E.). Teinture des vêtements usagés, 119.
Roggieri (P.) (Voy. Caberti.)
Rosenstiehl (Voy. Poirier.)

Roux (Eugène). Sur la rétrogradation et la composition des amidons naturels autres que la fécule, 36.
Royle-Woods (J.). Nouvel indicateur, 79.
Rudolph (C.). Préparation de l'acide salicylique avec l'orthocrésol, et de l'aurine avec le paracrésol, 234.
Rupe (H.) et **Veit** (L.). Produits de condensation de la gallacétophénone, 172.
Saget. Analyse des apprêts sur tissus, 365.
— et **Suvern** (C.). Sur la caractérisation qualitative et quantitative des soies artificielles, 268.
Sansone (A.). Les matières colorantes basiques dans l'impression des tissus de coton, 5. — Sur le perlage ou effilosage des soies, 354.
Salmony (A.). et **Simonis**. Transformation en indigo des acides dibromo et dichloromaléiques, 20.
Seyewetz (A.) et **Bloch**. Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux dans les hydrosulfites et dans leurs combinaisons avec la formaldéhyde, 101.
Schener (O.) (Voy. VAUBEL, 231.)
Scheunert (A.) et **Frossard** (J.). Enlevage du grenat-α-naphtylamine par le sulfoxylate-formaldéhyde, 330.
Schmid (Henri). Sur un nouveau brun d'oxydation dérivé de la paraphénylène diamine et son emploi pour l'article enlevage, 147. — Rapport sur le travail de MM. Baumann, Thesmar et Hug, 106. — Rapport sur le pli cacheté de M. Polak, n° 1557, 312. — Rapport sur les travaux de MM. Baumann, Thesmar et Hug, et de MM. Scheunert et Frossard, 330. — Appareil à vaporiser, combiné avec tambour à sécher, à l'usage des fabriques d'impression, manufactures de matières colorantes et écoles techniques, 258.
Schmidt (O.). Méthode générale pour déterminer la constitution des colorants azoïques, 20.
Schwalbe (C.). Sur la stabilité du diazoïque de la paranitraniline, 23. — Les matières colorantes en 1905, 219. — Pendant le premier trimestre 1906, 375.
— et **Hiemenz** (W.). Rouge de paranitraniline à nuance bleuâtre, 175.
Schwartz (J.). Préparation du 4-Dinitro-Indigo, 234.
Sisley (P.). (Voy. BARBIER.)
Simonis (H.) (Voy. SALMONY.)
Sjollema (B.). Emploi des matières colorantes pour l'étude des terrains, 308.
Sociétés industrielles : Séance des comités de chimie, Mulhouse 46, 108, 143, 169, 217, 229, 262, 333. — Rouen, 48, 72, 109, 170, 218, 262, 263, 305, 334.
Steiner (Edouard). La teinture sur appareil, 68. — A propos de la teinture sur appareils 217.
Stern et **Brucke** (O.). Le tétrachlorure de carbone dissolvant des corps gras, 273.
Strauss (E.) et **Gschwendner** (B.). Sur quelques matières tannantes, 306.
Stricker (Th.). Rapport sur le travail de M. Marius Richard, 180.
Suita (W.) (Voy. GELMO.)
Sunder (Ch.). Sur le rougeage du bleu cuvé à l'oxalate de chaux, 3.
Suvern (C.) (Voy. SAGET.)
Tagliani (G.). Dissolution des apprêts et des épaississants, 313.
Taurcke (Voy. RIESENFELD.)
Teichner (H.). Constitution des dérivés oxyazoïques, 91.
Theis (docteur Friedrich-Carl). (Voy. BIBLIOGRAPHIE.)
Thesmar (G.) (Voy. BAUMANN.)
Thierry-Mieg et **Cie**. Procédé de blanchiment des pièces de laine, 232.
Thoms (H.). L'entannin, 305.
Trepka (E.). Réserves sous noir d'aniline avec sulfure de sodium-formaldéhyde, 257.
Tschiersky (S.). La question de la charge de la soie, 16.
Ullmann (F.) et **Ancersmit**. Nouvelle synthèse de naphtazines avec les corps o.-animoazoïques, 23.
— et **Buhler** (E.). Synthèse des aminonaphtacridines, 54.
— et **Feitzenkam** (R.). Sur les oxyacridines, 236.
Vaubel (W.). Dosage par le bleu méthylène des composés aromatiques amino et oxy-sulfones, 111.
— et **Schener** (O.). Fixation de plus d'une molécule de diazoïque ou de tétrazoïque dans la formation des colorants azoïques, 78.
— et **Schener** (O.). Détermination des halogènes dans les composés organiques, 231.
Vaucher (Ch.). Rapport sur le travail de MM. Poirier et Ehrmann, 275.
Veit (L.) (Voy. RUPE.)
Vidal (R.). Sur la constitution du noir d'aniline, 19. — Sur le diazophénol et la constitution des dérivés aromatiques azo et diazo, 19.
Vignon (Léo) et **Mollard** (J.). Le chlorage de la laine, 226.
Voisenet (E.). Sur une réaction très sensible de la formaldéhyde et des composés oxygénés de l'azote, 78.
Wakefield (J.). Blanchiment des fibres végétales, 232.
Waldes (E.) (Voy. GNEHM.)
Weil (H.) (Voy. DUBRUCHNABEL.)
Wilhelm (Paul). Enlevages colorés sur bordeaux α-naphtylamine avec l'hydrosulfite sec de la B. A. S. F., 195. — Enlevages colorés sur tissu teint en bordeaux d'α-naphtylamine avec l'hydrosulfite sec, 195. — Enlevages blancs et colorés sur bordeaux à l'α-naphtylamine, 193. — Enlevages sur bordeaux α-naphtylamine avec l'hydrosulfite N F, 196. — Enlevages blancs et colorés sur bordeaux d'α-naphtylamine avec l'hydrosulfite formaldéhyde, 196. — Enlevages blancs sur bordeaux α-naphtylamine à l'hydrosulfite concentré des F. W. 362.
Williams (W.-S.). Les composés d'antimoine pour fixer le tanin, 273.
Willmann (A.). (Voy. FICHTER.)
Wicktoroff (P.) et **Philippoff**. Laque de rouge de paranitraniline pour l'impression du coton, 241.
Winkler (W.). Préparation de l'alcool éthylique pur, 114.
Wirther (R.). Sur le rouge de thioindigo, p. 213.
Wortmann (W.). (Voy. NOELTING.)
Zaenker (W.). Eclaircir et démontrer les teintures, 334.
Zeidler (E.). (Voy. BLOCH.)

III. — TABLE GÉNÉRALE DES COULEURS

dont il est fait mention, avec indication des échantillons.

Base pour jaune cuir OB [*M.*], *éch. n° 146* 333
Bleu anthracène acide. 2G [*C.*], *éch. n° 33*. . 71
— — — **2R** [*C.*] *éch. n° 63*. . 142
— — **au chrome F** [*C.*], *éch. n° 109*. 229
— **anthracène au chrome FD** [*C.*], *éch. n° 34* . . . 71
— **BW extra** [*C.*], *éch. n° 133*. 304
— — — **RRW extra** [*C.*], *éch. n° 134* 304
Bleu azo au chrome T [*C.*], *éch. n° 23*. 46
— — — **TB** [*C.*], *éch. n° 24*. 46
— **benzo au cuivre 2B** [*B.*], *éch. n°s 27 et 28*. . . 70
— **benzyle S** [*I. C.*], *éch. n° 110*. 229
— **chlorazol brillant 8B** [*R.*], *éch. n° 46*. 107
— — — **10B** [*R.*], *éch. 48* 107
— — — **12B** [*R.*], *éch. n° 50* 107
— — — **R** [*R.*], *éch. n° 52*. 107
Bleu cuivre d'oxamine RR [*B.*]. 15
d'alizarine brillant 3R [*By.*], *éch. n° 141*. . . . 333
— **de Nil B** [*B.*] 143
— **d'oxamine GN** [*B.*] . . 15
— **Erio N** [*G.*], *éch. n° 104*.. 229
— **katiguène foncé R extra** [*By.*], *éch. n° 119* . . 261
— **kryogène direct G** [*B.*]. 261
— **marine VV** [*D.*], *éch. n° 58*. 141
— **à l'acide BL** [*K.*], *éch. n° 30* 71

Bleu marine à l'acide 3BL [K.], éch. n° 31. 71
— **marine Victoria DK** [K.], éch. n° 32 71
— **Neptune R** [B.]. . . . 14
— **pour laine solide GL** [By.], éch. n° 142. . . . 333
— **pur d'oxamine A** [B.]. . 261
— **solide au chrome B** [I.C.], éch. n° 18. 46
— — — — **FR** [C.], éch. n° 109 229
— — — **R** [I. C.], éch. n° 19 46
— **thiogène R** [M.], éch. n° 62. 141
— — — **RR** [M.], éch. n° 71 . . . . . 141, 167
— — **foncé BL** [M.], éch. n° 72 167
— — — **BTL** [M.], éch. n° 73 167
Bordeaux diamant R [By.], éch. n° 143. 333
Brun colombie M [A.], éch. n°s 9 et 10 14
— **d'anthracène à l'acide RH extra** [By.], éch. n° 121 261
— **d'anthracène à l'acide V** [By.], éch. n° 132, 261. 301
— **domingue au chrome R** [L.], éch. n° 79. 166
— **katiguène 4R** [By.], éch. n° 5. . . . . 14, 47
— **immédiat BR** [C.], éch. n° 61. . . . . 46, 141
— **noir katiguène B extra** [By.], éch. n° 67 142
— — — **R extra** [By.], éch. n° 66. 142
— — — **BW extra** [By.], éch. n° 89 169
— **paramine** [B.]. 71
— **pegu G** [L.], éch. n° 88. . 169
— **pyrogène G** [I. C.], éch. n° 118. 260
— — **4R** [I. C.], éch. n° 78 . 168
— **solide au chrome A** [I. C.], éch. n° 120. 261
— **thiogène RR** [M.], éch. n° 7. 14
Cachou immédiat BG [C.], éch. n° 21. 46
— — **BGG** [C.], éch. n° 22. 46
— **pyrogène 2G** [I.C.] . . 168
— — **DG** [I. C.] 168
— **pyrogène 2G** [I. C.], éch. n° 114. 260
— — **DG** [I. C.], éch. n° 116. 260
— **thiogène R** [M.], éch. n° 8. 14
Chromo glaucine BMJ liquide [M.]. 333
— — — **poudre** [M.], éch. n° 145 333
Cyanine au chrome solide [J. C.], éch. n° 35 71
— **B** [J. C.], éch. n° 35 . . . 71
— **R** [J. C.], éch. n° 35. . . 71
— **thiogène G** [M.], éch. n° 70 167
— **thiogène O** [M.], éch. n° 149. 363
Diazo écarlate brillant 2BL extra, concentré [By.], éch. n° 117 261
Écarlate d'aniline solide 8BS [M.], éch. n° 12. . . 45
Éosamine G [A.], éch. n° 13. 45
Erioglaucine supra [G.], éch. n° 103 229
Fuscanthrène B en pâte [B.] 5
Héliotrope thiogène [M.], éch. n° 60. 141
Indigo katiguène G extra [B.], éch. n° 55. 108
— — — [By.], éch. n° 65 . 142
— **pyrogène 5G** [I. C.], éch. n° 54. 107
Indogène immédiat GCL concentré [C.] éch. n° 129. 304
Jaune au chrome DF [By.], éch. n° 20. 46
— **au soufre R extra** [A.], éch. n° 3 et 4 11
— **chloramine FF** [By.], éch. n° 139 333
— — **W extra** [By.], éch. n° 140 333
— **d'alizarine 5G en poudre** [M.], éch. n° 59. . . 141
— **immédiat GG** [C.], éch. n° 127. 304
— **pyrogène O** [I. C.], éch. n° 86 168
— — **OR** [I. C.], éch. n° 87. 168
— **thiazol GL** [By.], éch. n° 113. 260
Naphtomélane SB [B.], éch. n° 25 70
— **SR en pâte** [B.], éch. n° 26. 70
Noir acide au chrome G [I. C.], éch. n° 80. 168
— — — **B** [I. C.], éch. n° 57 108
— — — **R** [I. C.], éch. n° 56. 108
— **amine 4B** [A.], éch. n° 159. 363
— — **6B** [A.], éch. n° 160. . 363
— — **S0B** [A.] 363
— — **S4B** [A.] 393
— **anthracène au chrome PF extra** [C.], éch. n° 69. 142
— **au chrome à l'acide TC** [By.], éch. n° 11 . . 14, 46
— **au chrome à l'acide 2BHC** [By.], éch. n° 81 . 168
— **au chrome B** [M.], éch. n° 93 169
— — **T** [B.], éch. n° 92. . 169
— **benzyle à l'acide B** [I. C.] 168
— — — **2B** [I. C.]. . . . 168
— — — **R** [I. C.]. 168
— — — **T** [I. C.] 168
— **dianile spécial EB** [M.], éch. n° 147 333
— — — **EF** [M.], éch. n° 148. 333
— **katiguène ST** [By.], éch. n° 68 142
— — **TW extra** [By.] . . 142
— **katiguène brillant B extra** [By.], éch. n° 6 . . . 14
— **naphtylamine ES5B** [C.], éch. n° 111 229
— — **ES3B** [C.], éch. n° 123. 263
— — **ESN** [C.], éch. n° 112. 229
— **solide mi laine SB** [B.], 14
— **solides sur laine pour draperie** [Abl]. 302
— **thiophénol 2B** [I. C.] . 169
— — **BF** [I.C.]. 169
— — **2BG** [I. C.] 169
— — **D** [I. C.] 169
— — **G** [I. C.] 169
— — **NG** [I. C.] 166
— — **2R** [I. C.]. 169
— — **5R** [I. C.]. 169
— — **T** [I. C.] 169
Noir thiophénol T2R [I. C.]. 169
— — **T5R** [I. C.] 169
— — **LRL** [I. C.] 169
— **thiogène BB liquide** [M.]. 14
— — **BR liquide** [M.]. . . 14
— — **BR concentré** [M.], éch. n° 12 14
— **thiogène M** [M.], éch. n° 124 261
— **Titan M** [R. H.], éch. n° 49. 107
— — **RB extra** [R. H.] . . 107
— — **RH extra** [R. H.]. . 107
— — **FF extra** [R. H.], éch. n° 51. 107
— — **DO extra** R. [H.] . . 107
— — **2D extra** [R. H.] éch. n° 53 107
— — **DY extra** [R. H.], éch. n° 47. 107
— **uni T** [I. C.], éch. n° 90. . 168
— — **3BL** [I. C.], éch. n° 91. 168
Orange rhoduline N [By.], éch. n° 115 260
— — **NO** [By.] 260
— **sulfone G** [By.], éch. n° 17 46
Ponceau Rhodamine G [M.], éch. n° 137 333
— — **G extra** [M.], éch. n° 138 333
Rongalite [B.] 15
Rosanthrène AW [I. C.], éch. n° 151 363
— **GW** [I. C.], éch. n° 152 . 363
— **RW** [I. C.], éch. n° 153 . 363
Rose Rosanthrène [I.C.], éch. n° 154 363
Rouge d'oxamine 3B [B.] . 261
— **sorbine G** [B.]. 14
— **solide Colombie F** [A.], éch. n°s 1 et 2. 13
— **thioindigo** [K.], éch. n°s 99 à 100 213
— **triazol solide C** [O.], éch. n°s 101, 102. 229
— **xylène B** [S.], éch. n° 106. 229
— **Zambèze B** [A.]. . . . 301
— — **4B** [A.], éch. n° 126. . 304
— — **6B** [A.], éch. n° 128. . 304
— — **8B** [A.], éch. n° 130. . 304
Vert à l'acide solide BB [M.], éch. n° 144 333
— — — **BB extra** [M.] . . 333
— **erio extra** [G.], éch. n° 105. 229
— **foncé immédiat G** [C.], éch. n° 131 304
— **solide aux alcalis 3B** [By.], éch. n° 15 46
— — — **3G** [By.], éch. n° 16 46
— **thiogène B** [M.], éch. n° 76. 168
— — **2G** [M.], éch. n° 75. . 168
— — **BL** [M.] 168
— — **GL extra** [M.], éch. n° 74 168
— **thional GG** [S.], éch. n° 77 168
Violanthrène D pâte [B.]. . 363
Violet au chrome M [C.], éch. n° 108 229
— **Guinée R** [A.] éch. n° 156. 363
— — **6B** [A.], éch. n° 157. . 363
— — **S4B** [A.], éch. n° 155 . 363
— — **solide 10B** [A.], éch. n° 158 363
— **katiguène B** [B.], éch. n° 64 142
— **pour laine SL** [K.], éch. n° 29. 71
— **rosanthène SR** [I. R]. . 363

IV. — TABLE GÉNÉRALE DES BREVETS ACCORDÉS

A. — Par numéros.

Brevets français.

B. F.
280176 5191 93
297330 5883 280
297370 5649.4* 285
312046 4269 58
321640 5034 58
341718 3859 181
342195 4267 59
343608 4923 28
343608 5243 124
343976 5214 123
345173 5436 183
345173 5490 255
346643 92
347376 4857 58
347376 4882 28
347655 5128 93
348292 5914 317
348360 4977 58
348951 5328 158
349341 4265 29
349531 5039 59
349531 5045 59
349531 5046 59
349531 5434.7* 182
349566 5718 315
349968 4271 57
350071 4279 58
350093 149
350161 58
350180 57
350187 59
350188 57
350189 57
350200 58
350220 57
350248 58
350249 60
350255 58
350298 93
350316 93
350325 63
350334 93
350352 124
350361 123

B. F.
350370 123
350383 126
350383 5491 254
350393 123
350395 125
350415 123
350428 123
350431 157
350442 149
350447 156
350607 5378 180
350607 4948 159
350981 5488 254
351125 5742.2* 346
352888 344
353113 5950 340
353928 4808 28
354676 28
354717 28
354742 28
354807 28
354849 61
354882 61
354927 29
354946 61
355011 29
355046 58
355081 29
355100 59
355117 29
355117 5363 186
355121 60
355146 58
355193 58
355326 28
355326 5607 280
355367 58
355423 58
355520 58
355753 60
355783 28
355887 59
355929 57
356277 61

B. F.
356277 5908 318
356323 57
356371 60
356402 57
356445 57
356497 63
356569 58
356712 60
356761 62
356771 62
356835 93
356927 63
356984 93
357056 92
357138 123
357171 92
357172 92
357239 123
357600 124
357633 93
357781 93
357837 126
357858 93
357912 125
357912 5570 253
357968 123
357986 125
358017 125
358033 127
358079 126
358085 123
358209 126
358271 124
358554 155
358615 154
358619 153
358670 150
358705 156
358841 153
358844 157
358864 158
358895 155
358948 180
359002 158

B. F.
359064 158
359084 159
359214 159
359222 157
359302 151
359310 157
359334 149
359381 186
359398 182
359399 182
359400 183
359409 186
359466 183
359600 181
359637 185
359674 182
359677 186
359759 185
359820 181
359858 181
359891 181
360091 181
360158 255
360180 251
360249 251
360292 251
360306 250
360334 251
360395 254
360396 253
360437 252
360447 252
360477 252
360513 251
360620 250
360665 251
360668 252
360668 5708 317
360668 5764 317
360780 252
360824 251
360825 253
360854 256
360864 279
360946 285

B. F.
360975 286
360904 279
360909 279
360980 278
361048 281
361061 281
361284 285
361298 284
361319 282
361323 282
361324 282
361335 280
361357 317
361379 315
361393 316
361397 316
361405 316
361434 316
361447 316
361449 315
361454 341
361471 316
361481 317
361502 348
361506 350
361532 349
361543 453
361582 384
361589 349
361590 347
361608 348
362140 279
362241 287
362261 283
362313 284
362370 279
362397 287
362405 278
362417 280
362447 278
362448 283
362465 279
362467 285
362574 315

B. F.
362721 318
362780 316
362876 317
362956 316
362997 343
363307 344
363028 319
363079 341
363244 318
363366 342
363481 319
363495 315
363552 346
363764 316
363866 318
363977 343
364004 316
364005 317
364031 317
364066 318
364219 349
364281 381
364406 347
364444 345
364585 347
364664 352
364692 382
364797 352
364806 384
364807 350
364913 383
364965 352
365040 347
365025 350
365057 350
365109 349
365297 345
365305 349
365415 348
365582 348
365683 345
365722 351
365793 381
365814 344

B. — Par noms d'auteurs.

Act. Gesell. für Anilin fabrikation.
B. F. 349566 5718 315
350415 123
354676 28
355193 58
357986 125
358017 125
358085 123
359002 158
359214 159
360780 252
360864 279
360904 279
360909 279
361405 316
361434 316
361449 315
361506 350
361543 345
361502 348
361532 349
362574 315
362721 318
363764 316
365040 347

Badische Anilin & Soda fabrik.
B. F. 297330 5883 280
297370 5649.4* 285
341718 3859 181
348292 5914 317
348360 4977 58
349531 5039 59
349531 5045 59
349531 5046 59
349531 5434.7* 182
350607 4948 59
350607 5378 180
355100 59
355117 29, 59
355117 5363 186
355146 58
355929 57
357138 123
357239 123
357600 124
358864 158
359466 183
360447 252
361447 316
361589 349
362447 278
362780 316
364444 345
364585 347
365297 345

The Barnwell machine Company Ld.
B. F. 358209 126

Bayer. Voy. Farben f. v.

Behringer (C. F.)
B. F. 352888 344

Bond. Lon. A.
B. F. 358619 153

Brossart.
B. F. 354849 61

Farben f. v. F. Bayer.
B. F. 342195 4267 59
343608 4923 28
343608 5243 124
343976 5214 123
347376 4857 58
347376 4882 28
347655 5128 93
349968 4271 57
353928 4808 28
354717 28
355046 58
355326 28
355326 5607 280
355367 58
357858 93
358271 124
362140 279
362370 279
363028 319
364004 316
364005 317
364219 349
364406 349
365305 349
365415 348
365582 348
365683 345

The Calico printer Association. Ld.
B. F. 359759 185

Casella.
B. F. 350334 93
350352 124
359674 182
360865 253
361335 280
361393 316
361397 316
361590 347

Cazeneuve.
B. F. 346693 92

Combes (C.)
B. F. 312046 4269 58

Cie Maritime Fluminense.
B. F. 359677 186
Corron (C.)
B. F. 364692 382
Côte.
B. F. 357781 93
Cottin (J.) et Flour (D).
B. F. 360946 285
Chem. fab. v. Heyden.
B. F. 359084 159
360306 250
365814 344
Chermette.
B. F. 359409 186
Crumière (E.).
F. F. 361048 281
Darzens (G.).
B. F. 360513 251
Dassonville (A.)
B. F. 363866 318
Deglatigny (L.-P.-J.). Voy. Jouas.
Dehaitre.
B. F. 362241 287
De Laire. Voy. Fabriques.
Desmonts (M.-L.). Voy. Jouas.
Dervin (J.-M.-E.).
B. F. 350298 93
Deutsch Gold und Silber Scheide anstalt v. Rössler.
B. F. 356569 58
Diell (G.).
B. F. 356323 57
Douge (J.).
B. F. 356835 93
Dubosc (L.-A). Voy. Jouas.
Dumas (A.-C.) et M. Enimet.
B. F. 361454 341
Durand-Huguenin.
B. F. 280176/5191 93
Durand.
361298 284
Eaton (E.-N.). Voy. Nowak.
Elektrochem. Werke
B. F. 362417 280
Elhardt (A.).
B. F. 365722 351
Ernoult et Cie.
B. F. 356277 61
5908 318
Fabriques de Laire.
B. F. 350180 57
Farbwerke. v. Meister, Lucius et Bruning.
B. F. 350200 58
350220 57
350255 58
350316 93
350431 157
350447 156
359637 185
359820 181
360292 251
360334 251
360437 252
360477 252
360620 250
360668 252
360668 5708 317
360668 5764 317
360665 251
360824 251
361357 317
361481 317
361582 384
361608 348
363495 315
364807 350
365025 350
Febvre.
B. F. 355423 58
Fireman (P.).
B. F. 357912 125
357912/5570 253
Fleury.
B. F. 350249 60
Fodtenhaupt (F.).
B. F. 356405 57
Fontaine (P.).
B. F. 359302 151
359311 151
Friedrich (E.-W.).
B. F. 357171 92
364066 318
357172 92
Gagedois (A.).
B. F. 360158 255
Gamby (E.).
B. F. 363977 343
Gardner et Newton.
B. F. 354946 61
Garet (J.).
B. F. 362261 283
Geigy (R.).
B. F. 350071/4279 58
350161 58
359310 157
359858 181
359600 181
Geisenbergen (E.).
B. F. 361284 285
Germain (P.).
B. F. 360395 254
360396 253
Giesler (H.).
B. F. 355753 60
356371 60
Godefroy (J.)
B. F. 456984 93
Grüneht (M.)
B. F. 362997 343
Guetton-Dangon (L.)
B. F. 14265 29
Haller (A.)
B. F. 350393 123
363552 346
Harding (J.)
B. F. 350189 57
Heyden Voy. Chem Fabrik.
Holle (A.)
B. F. 352313 284
Hottenroth Emmy.
B. F. 268854 155
Janson (C.-H.)
B. F. 360975 286
Jean (J.) et Cie.
B. F. 350370 123
Jenshke (C.)
B. F. 364664 352
Jochen the silk weighting Cy.
B. F. 354927 29
Jouas (M.-J.-A.); M. L. Desmonts; L.-P.-J. Deglatigny; L.-A. Dubosc.
B. F. 360180 251
360249 251
Kolle.
B. F. 359398 182
359399 182
359400 183
Keffel (F.-E.) et E. Meinel.
B. F. 363307 344
Kleinjung (B.)
B. F. 362448 283
Klug (P.)
B. F. 359334 149
Laurent (C.-T.)
B. F. 354882 61
Leontieff (J.)
B. F. 358895 185
Lermann (D.); B.-B.-D. Schwartz; P. Pikos.
B. F. 363244 318
L'Huillier (H.)
B. F. 350981/5488 254
Linkmeyer (R.) et Sie
B. F. 356402 57
357837 126
361061 281
Martine (C.)
B. F. 350393 123
Meister. Voy. Farbwerke.
Merck.
B. F. 357968 123
Mertz (E.)
B. F. 364913 383
Methler (C.)
B. F. 348951/5328
Mislin (E.) et L. Lewin
B. F. 354807 28
Miles (G.W.).
B. F. 358079 126
Mislin (E.) et Lewin (L.).
B. F. 355520 58
Nowak (O.-H.) (E.N.) Eaton (J.M.) Mc. Vean.
B. F. 360854 256
Oehler.
B. F. 355783 28
Pagès, Camus et Cie.
B. F. 361379 315
Pichard (C. et E.).
B. F. 355121 66
Pissarey (S.).
B. F. 357056 92
Pomortzeff.
B. F. 356497 63
Poulenc frères et Fourneau.
B. F. 352248 58
Puaux (M.).
B. F. 364031 317
Rahtjen (A.).
B. F. 365109 349
Ringenbach (E.).
B. F. 353113/5950 340
Reinsch web thuht und appretur Maschinen-fabrik.
B. F. 355887 59
Robatel (T.), J. Buffaud et Cie.
B. F. 358841 153
Rohner (J.).
B. F. 362465 278
Rothwell, Jackson, Hunt.
B. F. 356712 60
Rousselle (N.).
B. F. 358615 154
Rousset (J.).
B. F. 361471 316
Sachs (F.).
B. F. 359064 158
Sandoz.
B. F. 359222 157
Sardine (H.-C.-P.).
B. F. 359381 186
Scheuble (B.) et B. Biben.
B. F. 358948 180
Schmid frères
B. F. 345173/5436 183
345173/5490 255
Schimmel.
B. F. 357633 93
Sedeyn (A.).
B. F. 358670 150
Servin (L.-M.).
B. F. 362467 285
Simon (E.) et J.-B. Weckerlin.
B. F. 355081 29
Soc. A^a C^a per la stagionatura e l'Assagio delle sete ed affini.
B. F. 358033 127
Société chimique des usines du Rhône.
B. F. 362465 279
Société de blanchiment et teinture de Saint-Julien, invention V. Berthonet et G. Berthet.
B. G. 364806 384
Société française des papiers d'aluminium.
B. F. 358705 156
Société d'Hallouin Lepers.
356761 62
Société pour l'industrie chimique.
B. F. 321640/5034 58
350361 123
350428 123
351125/5742,2e 346
358844 157
362876 317
362956 316
Soc. La Soie nouvelle.
B. F. 365057 350
Société La Viscose.
B. F. 361319 282
Société Lumière et ses fils.
B. F. 350187 59
350188 57
360980 278
361323 282
361324 282
Société lyonnaise de phototypie.
B. F. 350325 63
Société Vionning.
B. F. 356927 63
Sommer (R.).
B. F. 354742 28
Sperling (P.).
B. F. 363481 319
Striner (E.).
B. F. 364965 352
365793 381
Steiner (G.-M.).
B. F. 362397 287
Vean (J.-M.-Mc.). Voy. Nowak.
Vidal (H.-R.) et G.-E. Junius.
B. F. 359993 149
Vittenet (H.-E.-A.).
B. F. 350383 126
350383/5491 254
Société Wansleben.
B. F. 363079 341
Société Wansleben et M. L. Hivass.
B. F. 364281 381
Trame. (C.-S.)
B. F. 355011 29
Wolff (J.-L.).
B. F. 360991 181
Wrobleski (P.).
B. F. 350395 125
Zavarian (R. der).
B. F. 356771 62
Zeitschner (H.).
B. F. 364797 352
Zillessen (E.-A.-F.).
B. F. 363366 342

C. — Par ordre de matières.

Acétique. Fabrication de l'acide ACÉTIQUE par l'action des sels mercuriques sur l'acétylène avec oxydation subséquente par voie chimique ou voie acétylique [*M.-J.-A. Jouas, M.-L.-Desmonts, L.-P.-J. Deglatigny, L.-A. Dubosc*], B. F. 360249, 251.

Acétone. Fabrication industrielle de l'ACÉTONE [*Pagès, Camus et Cie*], B. F. 361379, 315.

Acides gras. Production des produits de substitution monoiodés d'ACIDES GRAS supérieurs [*Bayer*], B. F. 362370, 279.

Alcool amylique. Procédé de fabrication de l'ALCOOL AMYLIQUE [*E.-A. Mislin et L. Lewin*], B. F. 354807, 28.

Alcools aromatiques. Procédé de fabrication d'ALCOOLS AROMATIQUES et de leurs dérivés [*C. Methler*], B. F. 348951/5328, 158.

Alcool éthylique. Procédé de préparation synthétique de l'ALCOOL ÉTHYLIQUE, par les sels mercuriques et les amalgames alcalins [*M.-J.-A. Jouas, M.-L. Desmonts, L.-P.-J. Deglatigny, L.-A. Dubosc*], B. F. 360180, 251.

Aldéhyde-hydrosulfites [Voir HYDROSULFITES].

Amidon. Procédés de préparation d'un AMIDON dont l'empois, en présence des substances à caractère basique, est liquéfiable par la chaleur [*J.-L. Wolff*], B. F. 360091, 181.

Amidons. Procédé de fabrication d'AMIDONS de riz et de maïs [*J. Jean et Cie*], B. F. 350370, 123.

Aminoalcools. Procédé pour la préparation d'esters d'AMINOALCOOLS nouveaux [*Bayer*], B. F. 355367, 58. — Procédé pour la préparation d'AMINOALCOOLS et de leurs dérivés [*J. Rousset*], B. F. 361471, 316.

Aminobenzoïque. Procédé de fabrication des sels nouveaux de l'éther éthylique de l'acide *p.*-AMINOBENZOÏQUE [*Act. Gesell.*], B. F. 353193, 58.

Anhydrides. Procédé de préparation des ANHYDRIDES d'acides organiques [*R. Sommer*], B. F. 354742, 28.

Anthracène. Production de colorants de la série d'ANTHRACÈNE [*F. Bayer*], B. F. 343608/4925, 28; 343608/5243, 124. — Production d'une série de nouveaux dérivés et colorants de l'ANTHRACÈNE et leurs applications en teinture et en impression [*Badische*], B. F. 345531/5046, 59. — Production de nouveaux dérivés d'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 345100, 59. — Production d'une série de nouveaux dérivés de colorants de l'ANTHRACÈNE et leurs applications en teinture et en impression [*Badische*], B. F. 349531/5059, 59; 349531/5045, 59; 349531/5434, 182. — Production de nouveaux dérivés d'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 355929, 57. — Production d'une nouvelle matière colorante de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*], B. F. 364005, 317. — Production de colorants de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*], B. F. 364219, 349. — Production de dérivés de la série de l'ANTHRACÈNE [*Bayer*], B. F. 365305, 349. — Production de nouveaux dérivés d'ANTHRACÈNE [*Badische*], B. F. 357138, 123.

Anthracéniques. Production de nouveaux composés ANTHRACÉNIQUES [*Badische*], B. F. 357239, 123. — Procédé pour la préparation de nouveaux colorants de la série ANTHRACÉNIQUE [*F. Bayer*], B. F. 358271, 124.

Anthraquinone. Production de nouveaux dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 342195/4267, 59. — Production de colorants nouveaux de la série de l'ANTHRAQUINONE et de produits intermédiaires pour cette fabrication [*Bayer*], B. F. 355326, 28; 355326/5607, 280. — Production de dérivés de l'ANTHRAQUINONE contenant de l'azote [*Bayer*], B. F. 354717, 28. — Production de dérivés de l'ANTHRAQUINONE [*Bayer*], B. F. 362140, 279.

Apprêts. Machine à APPRÊTER et lustrer la soie [*X. Brossart*], B. F. 354849, 61. — Machine à APPRÊTER les velours et peluches [*C.-T. Laurent*], B. F. 354882, 61. — Machine à APPRÊTER les tissus légers [*C.-S. Trame*], B. F. 355011, 29. — Machine à revêtir les tissus de matières fluentes divisées [*The Barnwell machine Company L.*], B. F. 358209, 126. — Procédé pour l'obtention d'un enduit uniforme et adhérent de poussière métallique sur des rouleaux de papier ou d'étoffe [*Société française des papiers d'aluminium*], B. F. 358705, 153. — (Voir aussi TEINTURE).

Arylsulfamides aromatiques. Procédé de fabrication de nitrodérivés des ARYLSULFAMIDES AROMATIQUES [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 349566/5718, 315.

Azoïques. Procédé pour la fabrication de colorants nitro-*o.*-OXYAZOÏQUES susceptibles d'être chromés et cuivrés sur fibres [*Geigy*], B. F. 350071/4279, 58. — Procédé pour la préparation de colorants rouges à rouge bleuâtre susceptibles d'être chromés sur fibres [*Geigy*], B. F. 350161, 58. — Procédé pour la production de *p.*-nitroso *p.*-acétamino diphénylamine et de ses acides sulfoniques, ainsi que des colorants bleus qui en dérivent [*Cassella*], B. F. 350334, 93. — Production de colorants MONOAZOÏQUES bruns susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Ind. Chim.*], B. F. 350361, 123. — Production de colorants AZOÏQUES, pour laine [*Soc. Industrie Chimique*], B. F. 358844, 157. — Procédé pour la production de colorants *o.*-OXYAZOÏQUES [*Sandoz*], B. F. 359222, 157. — Production d'une matière colorante *o.*-OXYAZOÏQUE très soluble à l'eau, et appartenant à la série du naphtalène [*Geigy*], B. F. 359310, 157. — Procédé pour la production des colorants AZOÏQUES [*Geigy*], B. F. 359858, 181. — Production de colorants NOUVEAUX [*Bayer*], B. F. 355046, 58. — Production de colorants AZOÏQUES dérivant de la bioxyquinoléine [*Badische*], B. F. 355146, 58. — Procédé pour la production d'acide de 1-2 naphtylène-urée-oxysulfoniques et de matières colorantes AZOÏQUES qui en dérivent [*Cassella*], B. F. 361335, 280. — Procédé pour la préparation des colorants DIAZOTABLES pour coton [*Cassella*], B. F. 361397, 316. — Procédé pour la fabrication du 5 nitro-2 aminonaphtol et des matières colorantes qui en dérivent [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 361405, 316. — Procédé de production d'un colorant MONOAZOÏQUE, destiné plus spécialement à la fabrication de laques [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 361434, 316. — Procédé pour la production de colorants POLYAZOÏQUES [*Cassella*], B. F. 361590, 317. — Procédé de production d'acides 1 arylamino 8 naphtol sulfoniques et de colorants AZOÏQUES qui en dérivent [*Bayer*], B. F. 364004, 316. — Procédé pour la production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 364406, 317. — Production d'éthers monoalcooliques du 1.4-bioxynaphtalène et des colorants mono et disazoïques qui en dérivent [*Badische*], B. F. 364585, 317. — Procédé de fabrication de nouveaux colorants MONOAZOÏQUES [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 365040, 317. — Production de nouvelles matières colorantes MONOAZOÏQUES teignant sur mordant [*Bayer*], B. F. 365415, 318. — Production de nouvelles matières colorantes AZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 365582, 318. — Production des colorants AZOÏQUES susceptibles d'être chromés sur la fibre [*Ind. chim. Bâle*], B. F. 351125/5742, 316. — Production de nouveaux acides nitro-alphylacidylaminonaphtolsulfoniques nitro-alphylamino-acidylaminonaphtol sulfo-aminoalphylacidylaminonaphtol-sulfoniques ou aminoalphylaminoacidylaminonaphtolsulfoniques et de nouvelles matières COLORANTES AZOÏQUES qui en dérivent [*Société pour l'industrie chimique*], B. F. 321640/5034, 58. — Procédé pour la préparation de nouveaux COLORANTS AZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 347376/4857, 58; 347376/4882, 28. — Procédé de préparation de nouveaux COLORANTS AZOÏQUES [*Bayer*], B. F. 347655/5128, 93. (Voy. aussi LAQUES, TEINTURE).

Barbituriques. Procédé de préparation des acides c. c. dialkylBARBITURIQUES [*Soc. Ind. Chim.*], B. F. 350428, 123. — Procédé pour la préparation des acides dialcoylBARBITURIQUES [*Bayer*], B. F. 343976/5214, 123. — Procédé de préparation des acides alcoylBARBITURIQUES [*Meister*], B. F. 350316, 93. — Procédé de préparation des acides dialcoylBARBITURIQUES [*Meister*], B. F. 359820, 181. — Procédé de production des acides dialcoylBARBITURIQUES à l'aide des produits resultant de la condensation de la guanylurée, du biuret, de l'éther allo-

phanique et d'autres dérivés semblables de l'urée et de la guadinine avec les éthers dialcoylcyanacétiques, les éthers dialcoylmaloniques, les haloïdes dialcolylmalonyliques ou les malonitriles dialcoyliques [*Merck*], B. F. 357968, 123.

Bichlorobenzène sulfo. Procédé pour séparer les acides isomères résultant de la nitration de l'acide 1, 2 BICHLOROBENZÈNE SULFO [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 362574, 315.

Blanchiment. Procédé de BLANCHIMENT [*E. Ringeabach*], B. F. 353113/5950, 340. — Procédé de BLANCHIMENT des matières et pâtes destinées à la fabrication des papiers, cartes et cartons [*A. Gagedois*], B. F. 360158, 255. — Porte-bobines pour le BLANCHIMENT et la teinture [*A. Holle*], B. F. 362313, 284. — Appareil électrolyseur applicable au BLANCHIMENT et dégraissage des tissus et des fibres végétales et animales [*A. Dussonville*], B. F. 363866, 318. — Procédé pour le BLANCHIMENT des fibres textiles, des fils et des tissus [*H. Zeilschaer*], B. F. 364797, 352. — (Voy. aussi TEINTURE).

Bobinage (Voy. TEINTURE).

Bobines-croisées (Voy. TEINTURE).

Bois. Procédé de teinture des BOIS [*M. Grünhert*], B. F. 362997, 343.

Bonnets turcs. Presse à satiner les glands des BONNETS TURCS [*R. der Zacarian*], B. F. 356771, 62.

Bornéol. Procédé pour la préparation directe des éthers de l'ISOBORNÉOL au moyen du chlorhydrate ou du bromhydrate de pinène [*Chem. Fabr. Heyden*], B. F. 365814, 344.

Bornyle. Production d'éthers de BORNYLE et disobornyle [*Badische*], B. F. 364444, 345. — (Voy. aussi CAMPHRE).

Bronzer. Machine à BRONZER [*D. Gardner et J.-O. Newton*], B. F. 354946, 61.

Camphre. Procédé de préparation du CAMPHRE par l'isoborneol [*C.-F.-Bœhringer*], B. F. 352888, 314. — Procédé de production du CAMPHRE [*Ind. Chim.*], B. F. 362956, 316. — (Voir aussi BORNÉOL, BORNYL).

Cannettes (Voy. TEINTURE).

Cellulose. Récupération des dissolvants de la NITROCELLULOSE, notamment l'alcool et l'éther dans les bobines de filature [*J. Douge*], B. F. 356835, 93. — Procédé pour la fabrication d'une dissolution de CELLULOSE par l'emploi d'alkylamines [*E.-W. Friedrich*], B. F. 357171, 92. — Dérivés de la CELLULOSE et leur procédé de préparation [*G.-W. Miles*], B. F. 358079, 126. — (Voir aussi SOIE ARTIFICIELLE).

Cétones sulfoxylates. Fabrication des CÉTONES SULFOXYLATES [*Meister*], B. F. 363495, 315.

Chaîne (Voy. OURDISSAGE).

Chapeaux (Voy. TEINTURE).

Charge (Voy. SOIE, TEINTURE).

Collage (Voy. TEINTURE).

Collodion (Voir SOIE ARTIFICIELLE).

Colorants azoïques (Voir AZOÏQUES).

Colorants soufrés. Procédé pour la production d'un COLORANT SULFURÉ jaune [*Cassella*], B. F. 350352, 124. — Procédé pour la production de COLORANTS SOUFRÉS bruns [*Oehler*], B. F. 355783, 28. — Production de COLORANTS SOUFRÉS allant du bleu au vert bleu [*Badische*], B. F. 357600, 124. — Procédé de fabrication de COLORANTS SULFUREUX bruns [*Act. Gessell.*], B. F. 357986, 125. — Procédé de production de COLORANTS SULFUREUX allant du jaune à l'orange [*Act. Gesell.*], B. F. 358017, 125. — Procédé de préparation d'une matière COLORANTE SULFURÉE rouge [*Kalle*], B. F. 359982, 139. — Procédé pour la préparation des COLORANTS SULFURÉS NOIRS [*Cassella*], B. F. 359674, 182. — Procédé de fabrication de matieres COLORANTES SULFURÉES rouges à violettes [*Meister*], B. F. 360437, 252. — Procédé de fabrication de matières COLORANTES SULFURÉES variant entre le jaune et le jaune orange [*Act. Gesel. Berlin*], B. F. 360780, 252. — Procédé de fabrication de solutions liquides concentrées ou de pâtes liquéfiables de matières COLORANTES SOUFRÉES [*Meister*], B. F. 361481, 317. — Procédé de fabrication de COLORANTS SOUFRÉS jaunes [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 361502, 348. — Procédés pour la préparation de matières COLORANTES SOUFRÉES rouges, rouge foncé à violette [*Meister*], B. F. 361605, 348. — Procédé de production d'un COLORANT rouge, dérivé de l'acide salicylthioacétique et se teignant à la cuve, à la manière de l'indigo [*Ind. Chim.*], B. F. 362876, 317. — Procédé de préparation de composés organiques SULFURÉS et d'utilisation de ces composés pour la production d'une matière colorante rouge [*Kalle*], B. F. 359398, 182.

Corps gras. Procédé de saponification des CORPS GRAS [*A. Haller*], B. F. 363552, 346.

Créosote (Voy. GAIACOL).

Cuirs. Procédé de décoration pour tous genres de tissus, papiers, CUIRS, etc. [*L. Guellon-Dangon*], B. F. 349341/4265, 29.

Décreusage (Voy. TEINTURE).

Dégraissage (Voy. BLANCHIMENT, TEINTURE).

Diaminonaphtol. Procédé de production de DIAMINONAPHTOL [*F. Sachs*], 359064, 158.

Dianisidine. Procédé de préparation d'acide disulfo de la DIANISIDINE et de la diphénétidine [*Act. Gesel.*], B. F. 359214, 159.

Diphénétidine (Voy. DIANISIDINE).

Encolleuses. Perfectionnements aux ENCOLLEUSES [*Société d'Hallouin Lepers*], B. F. 356761, 62.

Encres d'imprimerie. Matière colorante pour ENCRES D'IMPRIMERIE et son mode de fabrication [*P. Fireman*], B. F. 357912/125-5570, 253.

Enlevages (Voy. HYDROSULFITES).

Ethylène. Obtention d'oxyde d'ÉTHYLÈNE [*Poulenc frères et Fourneau*], B. F. 350248, 58.

Extenseur universel d'inclinaison et largeurs variables [*Dehailre*], B. F. 362241, 287.

Extraits tannants. Procédé de décoloration des EXTRAITS TANNANTS [*Badische*], B. F. 362780, 316.

Fibroïne (Voy. PEPTONE).

Formiates. Mode de préparation des FORMIATES [*Elektrochem. Werke*], B. F. 362417, 280.

Fusées (Voir TEINTURE).

Gaïacol. Procédé pour la préparation de nouveaux éthers de GAIACOL, de la créosote ou de leurs homologues ou dérivés [*Bayer*], B. F. 365683, 345.

Gaufrage (Voir IMPRESSION).

Glycidiques. Procédé de synthèse d'éthers GLYCIDIQUES α, β substitués et les cétones [*Darzens (G.)*], B. F. 366513, 251.

Gravure. Procédé de GRAVURE des cylindres de cuivre, servant à l'impression des cretonnes [*The Calico printers Association Ld.*], B. F. 359759, 185.

Guanine. Procédé de préparation de GUANINE au moyen de la cyanamido 4, 5, diamino 6, oxypyrimidine et de ses homologues, 58.

Hexaméthylèneamine. Procédé de fabrication des borates de l'HEXAMÉTHYLÈNEAMINE [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 363764, 316.

Hydrosulfites. Procédé d'enlevage au moyen d'HYDROSULFITES [*Badische*], B. F. 297370, 5649, 285. — Production d'HYDROSULFITES sers parfaitement stables [*Badische*], B. F. 341718/3859, 181. — Préparation des aldéhyde-HYDROSULFITES [*Chem. fabrik. Von Heyden*], B. F. 360306, 250. — Procédé de fabrication d'HYDROSULFITES [*Meister*], B. F. 360620, 250. — Stabilisation des solutions aqueuses d'HYDROSULFITES [*Lumière*], B. F. 360980, 278. — Procédé de production des formaldéhyde-sulfoxylates et des formaldehyde-hydrosulfites alcalins [*J. Rohmer*], B. F. 362405, 278. — Production d'HYDROSULFITE-formaldéhydes [*Badische*], B. F. 362447, 278. — Préparation et utilisation de sels doubles de l'acide HYDROSULFUREUX et d'un autre acide [*J. Harding*], B. F. 350189, 57. (Voir aussi RONGEAGE.)

Imperméabilisation. Procédé de traitement des étoffes, draps, papiers, autres substances en vue d'en assurer la solidité et l'IMPERMÉABILITÉ [*Pomortzoff*], B. F. 356497, 63. — Procédé pour la production d'une masse et de tissus pouvant résister à l'eau, aux agents chimiques et autres similaires [*Société Mönnig*], B. F. 356927, 63. —

Tissus IMPERMÉABLES et leur procédé de fabrication [*Lon. A. Bond*], B. F. 358619, 153. — Des textiles [*J. Cottin et D. Four*], B. F. 360946, 285. — Procédé pour l'IMPERMÉABILISATION des étoffes [*E. Geisenberger*], B. F. 361284, 285. — Procédé de fabrication d'une étoffe IMPERMÉABLE et lavable imitant le velours [*F.-E. Keffel et E. Meinel*], B. F. 363307, 344.

Impression. Rouleaux-brosses pour l'IMPRESSION [*Société Lumière et ses fils*], B. F. 350187, 59. — IMPRESSION des papiers de teinture [*Fleury*], B. F. 350249, 60. — IMPRESSION de tous dessins, en toutes couleurs, sur peaux de mouton, d'agneau, etc. mégies ou tannées [*H.-C.-P. Sardine*], B. F. 359381, 186. — Machine pour l'IMPRESSION et le gaufrage des papiers, tissus, etc. [*C.-H. Jeanson*], B. F. 360975, 286. — Dispositif pour l'IMPRESSION des tissus à la planche en plusieurs couleurs [*E. Gamby*], B. F. 363977, 343. — Perfectionnements aux machines à IMPRIMER sur étoffes ou papiers [*Cie Man. Fluminense*], B. F. 359677, 186. — Machine à IMPRIMER le tissu circulaire de bonneterie [*Société de blanchiment et teinture de Saint-Julien invention, V. Berthonet et G. Berthet*], B. F. 364806, 384. — (Voy. aussi OURDISSAGE).

Indigo. Procédé pour conserver les pâtes d'INDIGO fermentescibles [*Badische*], B. F. 348292 5914, 317. — Procédé de réduction de l'INDIGO et de ses congénères [*Badische*], B. F. 348360 4977, 58. — Procédé de fabrication de dérivés leuco d'INDIGO [*Deutsch Gold und Silber Scheide anstalt v. Rössler*], B. F. 356569, 58. — Procédé de fabrication d'une matière colorante formant cuve [*Meister*], B. F. 360292, 251. — Production de sels alcalins de l'INDIGO blanc secs et stables [*Badische*], B. F. 360447, 252. — Procédé pour obtenir des préparations d'INDIGO blanc appropriées aux cuves et surtout aux cuves à fermentation [*Meister*], B. F. 360668, 252; ad. 5708, 317; ad. 5764, 317. — Procédé pour obtenir des préparations de pâtes d'INDIGO fort concentrées [*Meister*], B. F. 361357, 317. — Production d'INDIGO finement divisé [*Badische*], B. F. 361589, 349. — Procédé de préparation d'un INDIGO immédiatement soluble [*M. Puaux*], B. F. 364031, 317. — Procédé pour la fabrication de l'INDIGO [*A. Rahljen*], B. F. 365109, 349.

Indigo chloré. Procédé de fabrication des matières colorantes d'INDIGO CHLORÉ [*Meister*], B. F. 360477, 252. — Procédé de préparation d'INDIGO blanc halogéné et de ses homologues [*Badische*], B. F. 358864, 158.

Lactate d'antimoine. Fabrication de sels doubles de LACTATE D'ANTIMOINE [*Chem. Fab. V. Heyden*], B. F. 359084, 159.

Lactique. Procédé de fabrication de l'acide LACTIQUE [*E. Mislin et L. Lewin*], B. F. 355520, 58.

Laques. Production de LAQUES rouges [*Badische*], B. F. 297330 5883, 280. — Procédé de préparation de LAQUES rouges [*Meister*], B. F. 360824, 251. — Procédé pour la production de LAQUES solides au moyen des colorants sulfurés [*Cassella*], B. F. 360825, 253. — Procédé de préparation de LAQUES solides [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 361506, 350. — Procédé de préparation de LAQUES jaunes destinées à remplacer le jaune de chrome [*Meister*], B. F. 350431, 157. — Procédé de production de LAQUES d'une nuance orange ou rouge jaunâtre [*Act. Gessel.*], B. F. 354676, 28. — Production de LAQUES [*Bayer*], B. F. 357858, 93. — Procédé de fabrication d'une matière colorante azoïque appropriée à la préparation de LAQUES [*Meister*], B. F. 360665, 251. — Série de LAQUES à base de colorants monoazoïques et leur procédé de fabrication [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 361582, 349. — Procédé pour la fabrication d'une matière colorante appropriée à la préparation de LAQUES [*Meister*], B. F. 364807, 350.

Lavage. Machine laveuse-apprêteuse pour le LAVAGE rapide, le dégraissage complet et l'amélioration du toucher de la pièce par aspiration et refoulement de la lessive au travers du tissu [*N. Rousselle*], B. F. 358615, 154. — Dispositif de RINÇAGE pour cuves de teinture de tissus en pièces [*J. Leontieff*], B. F. 358895, 155. — Machine à LAVER la laine sur bobines [*Ernoult et Cie*], B. F. 356277, 5908, 318, 61. — Machine à lessiver, LAVER, dégorger, etc., la laine et d'autres fibres textiles [*B. Kleinjung*], 362448, 283 (Voy. aussi TEINTURE).

Lessivage (Voy. LAVAGE).

Lissage (Voy. TEINTURE).

Lustrage (Voy. APPRÊT).

Maloniques. Procédé de fabrication de l'acide dialcoylMALONIQUE et de dialcoylmalonylurées [*Meister*], B. F. 350255, 58. — Procédé de fabrication du dérivé diaminé des acides dialcoylMALONIQUES [*Act. Gesell.*], B. F. 358085, 123.

Malonyl-*p*-phénétidine. Procédé de fabrication des dérivés dialcoylés de la MALONYL-*p*-PHÉNÉTIDINE [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 360864, 279.

Malonylurées. Procédé de fabrication de dialcoylMALONYLURÉES [*Meister*], B. F. 360234, 251.

Matières colorantes noires. Procédé pour la fabrication d'une MATIÈRE COLORANTE NOIRE, d'une matière tannante ou seconde matière colorante noire et d'autres sous-produits utilisables avec de la houille ou du lignite [*D. Lermann, B.B.D. Schwartz, P. Pikos*], B. F. 363244, 318. — Procédé pour la préparation de sels solubles dans l'eau, la graisse et l'huile, de bases de MATIÈRES COLORANTES organiques [*Meister*], B. F. 365025, 350 (Voy. aussi: LAQUES, COLORANTS, COULEURS ANTHRACNE, ANTRAQUINONE, INDIGO.

Mercerisage (Voy. BLANCHIMENT, TEINTURE).

Mesurage. Etoffe à MESURAGE, imprimée sur la ou les lisières [*P. Sperling*], B. F. 363481, 319.

Monoalcoylanilines. Production des dérivés acidylés de MONOALCOYLANILINES tri et plurihalogénées [*Badische*], B. F. 365297, 345.

Mordançage. Substance pour le tannage des peaux et le MORDANÇAGE des tissus [*O.-H. Nowar, E.-N. Eaton, J.-M. Mac. Vean*], B. F. 360854, 256. — Procédé et matière pour le MORDANÇAGE au moyen du tannin et d'un composé d'antimoine avec emploi d'un sel alcalin ou alcalino-terreux de l'acide lactique [*A. Elhardt*], B. F. 365722, 351. (Voy. aussi TEINTURE).

Naphtaline. Production de colorants noirs dérivés du NAPHTALINE [*Badische*], B. F. 361447, 316.

Nitrotoluène. Procédé pour purifier l'*o*.-NITROTOLUÈNE [*Meister*], B. F. 350200, 58.

Ourdissage. Encadrement par OURDISSAGE et impression sur chaînes de tissus pour ameublement [*J. Godefroy*], B. F. 356984, 93.

Outremer. Machine à façonner en boules la poudre de bleu, ainsi que toute matière analogue employée pour l'azurage ou pour d'autres usages [*P. Wrobleski*], B. F. 350395, 125.

Oxazines. Production des dérivés leuconiques de la série des OXAZINES [*Durand-Huguenin*], B. F. 280176 5191, 93.

Oxynaphtobenzaldéhydine sulfonique. Procédé pour la production d'acides OXYNAPHTOBENZALDÉHYDINE SULFONIQUE et de leurs dérivés [*Cassella*], B. F. 361393, 316.

Oxyphénylglycine. Procédé de production de la *p*.-OXYPHÉNYLGLYCINE amide [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 361449, 315.

Papier. Procédé pour produire sur PAPIER des nuances floconneuses [*Meister*], B. F. 350447, 156. (Voy. aussi IMPRESSION, BLANCHIMENT).

Peaux (Voy. IMPRESSION).

Peintures. Procédé de production, sur tissus textiles, de PEINTURES ne déteignant pas à la lessive [*Emmy Holtenroth*], B. F. 358554, 155.

Peluche (Voy. APPRÊT).

Peptone. Procédé de fabrication de la PEPTONE à base de fibroïne de soie [*Act. Gesell.*], B. F. 355805, 57.

Phénols-alcools. Obtention de nouveaux produits de condensation des PHÉNOLS-ALCOOLS [*Fabriques de Laire*], B. F. 350180, 57.

Phénolsulfonique. Procédé de fabrication de l'acide para-amino-PHÉNOLSULFONIQUE [*Act. Gesell*], B. F. 350415, 123.

Phényl-naphtimidazol. Procédé de fabrication des dé-

rivés aminohydroxylés du PHÉNYL-NAPHTIMIDAZOL [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 361543, 345.

Protocatéchique. Procédé de préparation de l'aldéhyde PROTOCATÉCHIQUE en partant du pipéronal et du chlorure du pipéronal [*Schimmell*], B. F. 357633, 93.

Pyrazolone. Procédé d'alcoylation de la 1-phényl-2, 3 diméthyl-4-amino-5-PYRAZOLONE [*Société chimique des usines du Rhône*], B. F. 362465, 279.

Rincage (Voy. LAVAGE).

Rongeants. Produits de dérivés aldéhydiques et leurs applications comme RONGEANTS [*Badische*], B. F. 350607/4948, 59 ; 350607/5378, 180. — Mode de RONGEAGE sur fond en couleur [*Badische*], B. F. 355117, 29, 59 ; 355117/5363, 186 (Voy. aussi HYDROSULFITES).

Rouleaux-brosses (Voy. IMPRESSION).

Rubans (Voy. TEINTURE).

Salicylique. Procédé pour la fabrication de l'éther menthylSALICYLIQUE [*B. Scheuble et B. Biben*], B. F. 358948, 180.

Séchage. Perfectionnements apportés aux machines à SÉCHER et étirer les écheveaux [*E. Robalel, J. Buffaud et Cie*], B. F. 358841, 153 (Voy. aussi TEINTURE).

Sécrétage (Voy. TEINTURE).

Soie. Nouveaux produits industriels obtenus par l'application de phototypies tirées sur satin [*Société Lyonnaise de phototypie*], B. F. 350325, 63. — Perfectionnement au procédé de traitement de la SOIE chargée avec les sels d'étain pour lui conserver ses qualités de résistance, ayant fait l'objet du brevet 347689 du 5 nov. 1904 [*Soc. A. C. per la stagionatura e l'Assagio delle sete ed affini*], B. F. 358033, 127. — Procédé de traitement de la SOIE [*The Jochen silk Weighting Cy*], B. F., 354927, 29.

Soie artificielle. Procédé de fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE [*Cazeneuve*], 346693, B. F. 92. — Appareil pour le bobinage de la SOIE ARTIFICIELLE au moment du filage [*Société Lumière et ses fils*], B. F. 350188, 57. — Procédé de récupération de l'alcool et de l'éther contenus dans l'air des usines de SOIE ARTIFICIELLE ou autre [*J.-M.-E. Dervin*], B. F. 350298, 93. — Procédé pour la fabrication de SOIE ET TEXTILES artificiels [*H.-E.-A. Villenet*], B. F. 350383, 126, ad. 5191, 254. — Procédé nouveau pour la fabrication de fils brillants imitant la SOIE, B. F. 350442, 149. — Procédé de fabrication de SOIE ARTIFICIELLE [*G. Diell*], B. F. 356323, 57. — Procédé de fabrication de FILS à l'aspect soyeux et de pellicules [*Meister*], B. F. 350220, 57. — Perfectionnements dans la fabrication des FILS de cellulose brillants [*Société Linkmeyer*], B. F. 356402, 57. — Procédé de fabrication de FILS ARTIFICIELS pour soies, crins et tissus [*F. Fodtenhaupt*], B. F. 356405, 57. — Dispositif pour la fabrication de FILS ARTIFICIELS [*E. W. Friedrich*], B. F. 357172, 92. — Procédé pour la fabrication de fibres de SOIE ARTIFICIELLE [*R. Linkmeyer*], B. F. 357837, 126. — Perfectionnement à la fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE [*P. Germain*], B. F. 360395, 254. — Ininflammabilité et imperméabilité de la SOIE ARTIFICIELLE [*P. Germain*], B. F. 360396, 253. — Procédé pour la fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE [*E. Lumière*], B. F. 361048, 281. — Procédé pour la fabrication des fils artificiels brillants par la précipitation de cellulose dans les solutions alcalines [*Société Linkmeyer*], B. F. 361061, 281. — Compression, au moyen des dissolvants du coton, du collodion servant à fabriquer la SOIE ARTIFICIELLE [*Société Lumière*], B. F. 361323, 282. — Procédé pour la préparation de collodion à haut titre destiné à la fabrication de la SOIE ARTIFICIELLE [*Soc. Lumière*], B. F. 361324, 282. — Procédé de production de solution de cellulose applicables à la fabrication de fils artificiels ayant l'aspect de la soie et procédé de fabrication de ces fils [*E. W. Friedrich*], B. F. 364066, 318. — Procédé de fabrication des fibres textiles brillantes au moyen de dissolution de cellulose dans l'ammoniaque de cuivre [*Soc. la Soie nouvelle*], B. F. 365057, 350.

Tannage (Voy. aussi MORDANÇAGE).

Teinture. Procédé et appareil pour decreuser, blanchir et TEINDRE la soie [*Société Schmid frères*], B. F. 345173/5436, 183; 345173/5490, 255. — Dispositif pour la TEINTURE des fils sur bobines et cannettes [*M. L'huillier*], B. F. 5488, 350981, 254. — TEINTURE et sécrétage des peaux, rognures de peaux et poils pour vaporisage [*C. et E. Pichard*], B. F. 355121, 60. — Procédé de traitement des fils de laine et de mi-laine sur bobines en vue de la TEINTURE, du blanchiment, du dégraissage et de l'imprégnation [*Giesler*], B. F. 355753, 60. — Procédé de TEINTURE de tissus en dégradé [*Rheinische web stuhl und apprelur maschinen-fabrik*], B. F. 355887, 59. — Procédé et dispositif pour le traitement des fils sur bobines, en vue de la TEINTURE, du blanchiment, du lavage, du dégraissage, du mordançage et de l'imprégnation [*H. Giesler*], B. F. 356371, 60. — Machine permettant de traiter au large en vue de les dégraisser, blanchir, TEINDRE, mercériser, etc., les pièces de tissus [*C. L. Rothwell, Jackson et F. W. Hunt*], B. F. 356712, 60. — Dispositifs perfectionnés pour la TEINTURE des fils en bobines [*A. Seileyn*], B. F. 358670, 150. — Procédé de teinture des fibres animales [*H. R. Vidal et G.-E. Junius*], B. F. 359093, 149. — Procédé et dispositif pour le bobinage du coton en vue de la TEINTURE ou du mercerisage [*P. Fontaine*], B. F. 359302, 151. — Machine à TEINDRE [*P. Klug*], B. F. 359334, 149. — Procédé et dispositif pour la TEINTURE mécanique des bobines de coton [*P. Fontaine*], B. F. 359311, 151. — Procédé d'obtention de TEINTURES rouges sur fibres animales ou végétales [*Kalle*], B. F. 359400, 183. — Production de TEINTURES solides sur tissus [*Badische*], B. F. 359466, 183. — Procédé pour la production sur laine de nuances allant du violet au bleu et solides à l'air [*Geigy*], B. F. 359000, 181. — Procédé de fabrication de matières colorantes bleues par oxydation sur la fibre [*Meister*], B. F. 359637, 185. — Machine à cuire, charger, TEINDRE et laver les textiles ou matieres filamenteuses quelconques en écheveaux [*Société Durand*], B. F. 361298, 284. — Lissage mécanique pour toutes opérations de TEINTURE [*A. T. Dumas et M. Eminel*], B. F. 361454, 341. — Procédé pour obtenir des NUANCES OMBRÉES [*Meister*], B. F. 361582, 383. — Machine mobile à charger et TEINDRE les soies, chapes, coton, et, en général, toutes les matières textiles [*J. Garel*], B. F. 362261, 283. — Distribution de couleurs pour la fabrication des tapisseries, tentures, etc. [*G.-F. Steiner*], B. F. 362397, 286. — Application de TEINTURE à des chapeaux pour dames et enfants [*L.-M. Servin*], B. F. 362467, 285. — Procédé pour TEINDRE des filés ou des tissus à base de cellulose acétylée [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 362721, 318. — Procédé de TEINTURE au moyen de couleurs-sulfines [*Bayer*], B. F. 363028, 319. — Machine à TEINDRE les fusées, cannettes, bobines croisées [*Société Wansleben*], B. F. 363079, 341. — Appareil pour TEINDRE les tissus [*E.-A.-Fe. Zillessen*], B. F. 363365, 342. — Turbine à circulation de liquide TINCTORIAL et grand récipient de teinture propre au traitement des matieres fibreuses [*Société Gebruder Wansleben et L. Hwass*], B. F. 364281, 380. — Procédé pour la TEINTURE, le collage et la dessiccation simultanés de rubans de baste colorés [*C. Jenshke*], B. F. 364664, 352. — Perfectionnement dans les métiers servant à la TEINTURE mécanique des matières filamenteuses en écheveaux [*C. Corron*], B. F. 364692, 381. — Machine continue à équilibrer, à arroser et teindre la soie artificielle ou toute autre matière textile végetale ou animale enroulée sur bobines [*E. Mertz*], B. F. 364913, 382. — Procédé pour mercériser et TEINDRE les mèches de préparation de filature de coton et de ramie [*E. Steiner*], B. F. 364965, 352. — Appareil permettant le blanchiment et la TEINTURE des cotons, ramies et fibres textiles en préparations de filature [*E. Steiner*], B. F. 365793, 380.

Terpéniques. Procédé d'obtention d'alcools TERPÉNIQUES. [*A. Haller et C. Martini*], B. F. 350303, 123.

Tétrachlorure de carbone. Procédé de fabrication de TÉTRACHLORURE DE CARBONE [*C. Combes*], B. F. 312046, 4269, 58. — Ensemble d'appareils pour la fabrication du TÉTRACHLORURE DE CARBONE en continu [*J.-B. Febvre*], B. F. 355423, 58. — Procédé et appareil pour l'épuration du TÉTRACHLORURE DE CARBONE [*Côte*], B. F. 357781, 93.

Théobromine-baryum. Procédé de fabrication d'un

sel double de la THÉOBROMINE-BARYUM facilement soluble [*Act. Gesell. Berlin*], B. F. 360904, 279.

Thiazol-sulfoniques. Production d'acides THIAZOL-SULFONIQUES [*By*], B. F. 353928/4808, 28.

Tissu à bordure imprimée [*Chermette*], B. F. 359409, 186. (Voy. aussi IMPRESSION, MESURAGE).

Tolylsemicarbazide. Procédé pour la préparation de la *n*.-TOLYLSEMICARBAZIDE [*Bayer*], B. F. 344968/4271, 57.

Triphénylméthane. Procédé de production d'un colorant de la série du TRIPHÉNYLMÉTHANE [*Act. Gesell.*], B. F. 359002, 158.

Vaporisage. Appareil pour le VAPORISAGE « à la continue » à haute température et en volume réduit [*E. Simon et J.-B. Weckerlin*], B. F. 355081, 29.

Velours (Voy. APPRÊTS).

Viscose. Procédé pour la fabrication de filaments et de pellicules de VISCOSE [*S. Pissarey*], B. F. 357056, 92. — Perfectionnement à la filature de la VISCOSE [*Société La Viscose*], B. F. 361319, 284. (Voy. aussi SOIE ARTIFICIELLE).

Xanthine. Procédé de fabrication de sels doubles de diméthyl et de triméthylXANTHINE aisément solubles [*Act. Gesell.*], B. F. 360909, 279.

ERRATA

Page	14,	1re	colonne,	ligne	19.	Au lieu de :	Brun katiguène 4B	lire : Brun katiguène 4R.
Page	59,	1re	—	—	34.	—	B. F. 34531	— B. F. 345531.
Page	59,	1re	—	—	39.	—	345100	— 355100.
Page	60,	2e	—	—	6.	—	teinture	— tenture.
Page	305,	1re	—	—	27.	—	eutannin	— entannin.
Page	328,	2e	—	—	34.	—	Diviser 1.000	— Diviser 10.000.
Page	333,	1re	—	—	2.	—	rhodamim	— rhodamine.
Page	334,	1re	—	—	56.	—	démontrer	— démonter.

28-11-06. — Tours, Imp. E. Arrault et Cie.